Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume III (XII). № 3 (98)

MATHÉMATIQUES

SUR UNE GÉNÉRALISATION DE L'INTÉGRALE DE STIELTJES

Par GR. FICHTENHOLZ

(Présenté par S. N. Bernstein, de l'Académie, le 19. V. 1936)

§ 1. Je veux rappeler dans cette Note (en vue des communications ultérieures) une généralisation utile de la notion de l'intégrale de Stieltjes et en étudier quelques propriétés.

Nous allons considérer la classe D des fonctions d'une variable t dans l'intervalle $[a, b]$, bornées et n'ayant d'autres discontinuités que celles de première espèce, et la classe V des fonctions à variation bornée dans le même intervalle.

Soit $y(t) \in D$, $x(t) \in V$. En décomposant l'intervalle $[a, b]$ par des points:

$$a = t_0 < t_1 < \ldots < t_j < t_{j+1} < \ldots < t_m = b,$$

choisissons arbitrairement un point t_j' dans chaque intervalle ouvert (t_j, t_{j+1}):

$$t_j < t_j' < t_{j+1}$$

(l'égalité exclue!), et formons comme d'habitude la somme:

$$\sigma = \sum_{j=0}^{m-1} y(t_j') \cdot [x(t_{j+1}) - x(t_j)].$$

Faisons tendre vers zéro toutes les différences $t_{j+1} - t_j$ et cela de telle manière que tous les points de discontinuité pour $y(t)$ soient inclus au nombre des points de divison. Alors la somme σ va tendre vers la limite determinée et unique que nous appellerons l'integrale de Stieltjes généralisée et désignerons par

$$\int_a^b y(t)\, dx(t). \qquad (1)$$

Ce sont les restrictions imposées au chiox des points t_i et t'_i qui distinguent cette définition de la définition ordinaire; dans le cas d'une fonction $y(t)$ continue toutes les deux sont équivalentes.

Pour plus de netteté dans l'interprétation géométrique de cette définition supposons la fonction $x(t)$ monotonement croissante et la fonction $y(t)$ positive. Alors l'intégrale (1) exprimera l'aire de la figure sous la courbe

$$x = x(t),\ y = y(t) \qquad (a \leqslant t \leqslant b),$$

si l'on complète, bien entendu, cette courbe d'une manière convenable dans les intervalles

$$x(\tau - 0) < x < x(\tau) \quad \text{et} \quad x(\tau) < x < x(\tau + 0),$$

où τ est un point quelconque de discontinuité pour $x(t)$. Dans notre cas on complète la courbe par des segments des droites horizontales:

$$y = y(\tau - 0),\ \text{resp.},\ y = y(\tau + 0).$$

§ 2. L'additivité de l'intégrale (1) par rapport à l'intervalle, ainsi que par rapport à chacune des fonctions $x(t)$ et $y(t)$, est bien évidente.

Signalons encore les propriétés suivantes de cette intégrale.

1°. Pour que l'intégrale (1) s'annule quelle que soit la fonction $x \in V$, la fonction $y \in D$ étant fixe, il faut et il suffit que la fonction $y(t)$ soit égale à zéro dans tout l'intervalle $[a, b]$, abstraction faite d'un ensemble dénombrable au plus des valuers de t.

2°. Pour que l'intégrale (1) s'annule quelle que soit la fonction $y \in D$, la fonction $x \in V$ étant fixe, il faut et il suffit que la fonction $x(t)$ se réduise identiquement à une constante.

Les bornes de l'intégrale.

3°. Soit M la borne précise supérieure de $|y(t)|$ dans l'intervalle $[a, b]$ ou même une borne semblable négligeant des ensembles dénombrables *. Désignons par V la variation totale de la fonction $x(t)$. Alors on aura:

$$\left| \int_a^b y(t)\ dx(t) \right| \leqslant M \cdot V.$$

Si l'on fait certaines hypothèses particulières relatives à $x(t)$, l'intégrale se réduit aux formes connues.

4°. Pour une fonction absolument continue $x(t)$ on a:

$$\int_a^b y(t)\ dx(t) = \int_a^b y(t)\ x'(t)\ dt,$$

où la dernière intégrale est prise dans le sens de Lebesgue.

* En d'autres termes, M est le plus petit des nombres, tels que l'inégalité $|y(t)| > M$ n'est possible que pour un ensemble dénombrable de points.

5°. Soit $x(t)$ une fonction continue et croissante, $x(a) = 0$, $x(b) = V$. Désignons par $x^{-1}(v)$ la fonction inverse à $x(t)$ déterminée dans l'intervalle $0 \leqslant v \leqslant V$. Alors

$$\overset{b}{\underset{a}{S}} y(t)\, dx(t) = \int_0^V y\,[x^{-1}(v)]\, dv,$$

où la dernière intégrale peut être comprise dans le sens de Riemann.

6°. Supposons maintenant que $x(t)$ soit une fonction des sauts, c'est-à-dire,

$$x(t) = \sum_{a < \tau_i \leqslant t} \sigma_i^- + \sum_{a \leqslant \tau_i < t} \sigma_i^+,$$

où $\{\tau_i\}$ est un ensemble fini ou dénombrable de points et σ_i^-, σ_i^+ désignent les sauts correspondants; on suppose de plus:

$$\sum_i |\sigma_i^-| < +\infty, \quad \sum_i |\sigma_i^+| < +\infty.$$

Alors on aura:

$$\overset{b}{\underset{a}{S}} y(t)\, dx(t) = \sum_{a < \tau_i \leqslant b} \sigma_i^- \cdot y(\tau_i - 0) + \sum_{a \leqslant \tau_i < b} \sigma_i^+ \cdot y(\tau_i + 0).$$

Enfin, énonçons les théorèmes sur le passage à la limite:

7°. Soit $y_n \in D$ $(n = 1, 2, 3, \ldots)$, $x \in V$. Supposons que

1) $\lim_n y_n(t \pm 0) = 0$ $\qquad (a \leqslant t \leqslant b)$,

2) $|y_n(t)| \leqslant M$ $\qquad (n = 1, 2, 3 \ldots)$

dans l'intervalle $[a, b]$, abstraction faite d'un ensemble dénombrable au plus de points. Alors on aura:

$$\lim_n \overset{b}{\underset{a}{S}} y_n(t)\, dx(t) = 0. \tag{2}$$

Les conditions 1), 2) sont en même temps nécessaires pour que la relation (2) subsiste, quelle que soit la fonction $x(t) \in V$.

8°. Soient $x_n(t) \in V$, $x_n(a) = 0$ $(n = 1, 2, 3, \ldots)$, $y(t) \in D$. Supposons que

1) $\lim_n x_n(t) = 0$ $\qquad (a \leqslant t \leqslant b)$,

2) $\underset{a \leqslant t \leqslant b}{\mathrm{Var}}\, x_n(t) \leqslant K$ $\qquad (n = 1, 2, 3, \ldots)$.

Alors il en résulte

$$\lim_n \int_a^b y(t)\, dx_n(t) = 0. \tag{3}$$

Les conditions 1), 2) cette fois aussi sont nécessaires pour que l'égalité (3) ait lieu pour chaque fonction $y(t) \in D$.

§ 3. L'utilité de la notion générale, introduite dans le § 1, fut signalée pour la première fois par M. Kaltenborn (²) qui l'avait appliquée pour caractériser l'expression générale d'une fonctionnelle linéaire dans l'espace D. Nous allons donner ici quelques compléments aux recherches de M. Kaltenborn.

Soit la norme d'un élément $y \in D$ la borne précise supérieure de $|y(t)|$ dans l'intervalle $[a, b]$.

M. Kaltenborn a donné la forme générale de la fonctionnelle linéaire dans l'espace D ainsi métrisé:

$$f(y) = \int_a^b y(t)\, dx(t) + \sum_i c_i [y(\tau_i) - y(\tau_i - 0)] *, \tag{4}$$

où $x(t) \in V$, $\{\tau_i\}$ est un ensemble quelconque fini ou dénombrable de points dans $[a, b]$ et $\{c_i\}$ est une suite de constantes, telle que

$$\sum_i |c_i| < +\infty.$$

* La fonction $x(t)$ est définie par la fonctionelle d'une manière univoque (à une constante additive près). Notamment, si l'on pose $x(a) = 0$, on aura pour $\tau > a$

$$x(\tau) = f(y_\tau),$$

où

$$y_\tau(t) = \begin{cases} 1, \text{ si } a < t \leqslant \tau, \\ 0 \text{ partout ailleurs} \end{cases}$$

Introduisons de plus la fonction (pour $a \leqslant \tau \leqslant b$):

$$\eta_\tau(t) = \begin{cases} 1, \text{ si } t = \tau, \\ 0 \text{ partout ailleurs.} \end{cases}$$

Alors $f(\eta_\tau)$ ne peut être différent de zéro que pour un ensemble fini ou dénombrable de points—ce seront précisément les points $\{\tau_i\}$; enfin,

$$c_i = f(\eta_{\tau_i}).$$

---

* Aux petits changements des notations près.

La forme (4) ne convient pas pour la détermination de la norme d'une fonctionnelle. Considérons la fonction

$$\xi(t) = \sum_{a<\tau_i\leqslant t} c_i.$$

En tenant compte de ce qu'on a (v. 6°):

$$\int_a^b y(t)\, d\xi(t) = \sum_i c_i \cdot y(\tau_i - 0),$$

on peut écrire l'expression (4) sous une autre forme:

$$f(y) = \int_a^b y(t)\, dX(t) + \sum_i c_i \cdot y(\tau_i), \tag{5}$$

où la fonction

$$X(t) = x(t) - \xi(t)$$

est aussi déterminée univoquement par la fonctionnelle.

L'expression (5) nous donne presque immédiatement

$$\|f\| = \operatorname*{Var}_{a\leqslant t\leqslant b} X(t) + \sum_i |c_i|.$$

D'autre part, pour établir les conditions de la convergence faible des fonctionnelles, il est plus commode de partir de la forme (4).

Soit donnée une suite de fonctionnelles $\{f_n(y)\}$, où

$$f_n(y) = \int_a^b y(t)\, dx_n(t) + \sum_i c_i^{(n)} \cdot [y(\tau_i) - y(\tau_i - 0)]. \tag{6}$$

Nous pouvons, évidemment, supposer que l'ensemble $\{\tau_i\}$ soit le même pour toutes ces fonctionnelles.

Alors, pour que la suite (6) converge faiblement vers zéro, les conditions suivantes sont nécessaires et suffisantes:

1) $\lim_n x_n(t) = 0 \qquad (a \leqslant t \leqslant b)$,

2) $\operatorname*{Var}_{a\leqslant t\leqslant b} x_n(t) \leqslant K \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots)$,

3) $\lim_n c_i^{(n)} = 0 \qquad (i = 1, 2, 3, \ldots)$,

4) $\sum_i |c_i^{(n)}| \leqslant N \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots)$

Les conditions de la convergence faible des éléments peuvent être établies aussi bien en partant de (4) que de (5). Pour que la suite d'éléments $\{y_n\}$ converge faiblement vers zéro, il faut et il suffit qu'on ait dans l'intervalle $[a, b]$:

$$1) \lim_n y_n(t) = 0,$$

$$2) \lim_n y_n(t \pm 0) = 0,$$

$$3) |y_n(t)| \leqslant M \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots)$$

On obtient des résultats beaucoup plus simples, si l'on prend pour la norme d'un élément y de D la borne supérieure de $|y(t)|$, en négligeant les ensembles dénombrables.

Dans cette hypothèse la forme générale d'une fonctionnelle linéaire sera:

$$f(y) \int_a^b y(t)\, dx(t),$$

où $x(t) \in V$, et

$$\|f\| = \operatorname*{Var}_{a \leqslant t \leqslant b} x(t).$$

Les conditions de la covergence faible des fonctionnelles et des éléments sont immédiatement données dans ce cas par les théorèmes 8° et 7° du § 2.

Institut de Mathématiques et de Mécanique.
Université de Léningrad.

Manuscrit reçu
le 19. V. 1936.

LITTÉRATURE CITÉE

[1] Dushnik, Dissertation, University of Michigan (1931). [2] H. S. Kaltenborn, Bull. of the Americ. Math. Soc., XL, 702—708 (1934).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume III (XII), № 3 (98)

MATHEMATIK

ALLGEMEINE FORMEN GEWISSER KLASSEN VON LINEAREN OPERATIONEN

Von L. KANTOROVIČ (KANTOROVITCH)

(Vorgelegt von S. N. Bernstein, Mitglied der Akademie, d. 19. V. 1936)

Eine Reihe von Arbeiten, die mit der klassischen Arbeit von Riesz(1) beginnen, ist dem Auffinden allgemeiner Arten von Funktionalen in verschiedenen Räumen gewidmet. Die betreffenden Resultate kann man in S. Banach's (2) Buche finden. Die allgemeinen Arten linearer Operationen sind weniger erforscht. Hier muss vor allem auf die allgemeine Art derjenigen Operation hingewiesen werden, welche $l^{(2)}$ in $l^{(2)}$ überführt und von D. Hilbert und Hellinger-Toeplitz (3) angegeben worden ist. 1934 wurden von G. Fichtenholz (4) allgemeine Formen von Operationen angegeben welche M und C in C überführen. Ferner gab I. Gelfand (5) allgemeine Formen von linearen (im Banach's Sinne) Operationen an, welche die Räume L (1) und C in einen beliebigen Raum vom Typus B überführen, wobei dieser Raum einer gewissen zusätzlichen Bedingung genügt; in seiner Arbeit werden ausserdem noch andere Resultate in derselben Richtung ermittelt. In meiner Mitteilung in den C. R. (6) sind allgemeine Arten von Operationen (der klasse H_b^g) dargelegt, welche die Räume C und L^1 in beliebige halbgeordnente Räume überführen. Daneben erhielt B. Wulich (7). Operationen aller Klassen H_b^b, H_b^k und H_k^k, welche den Raum L in andere konkrete Räume, V, L, I, M, M^* überführen, und noch einige Resultate in derselben Richtung. In der vorliegenden Arbeit will ich unter Benutzung der Ergebnisse (und Bezeichnungen) meiner vorhergehenden Mitteilung (8) allgemeine Arten von Operationen nachweisen, welche verschiedene konkrete Räume in einen beliebigen Raum des einen oder anderen Typus überführen. Aus den allgemeinen Sätzen kann mann unter Konkretisierung des zweiten Raumes leicht eine Reihe spezieller Sätze erhalten; einige davon sind am Ende der Arbeit angeführt.

Im ferneren bedeutet X einen der klassischen Räume (dem jeweiligen Satz entsprechend), Y einen beliebigen Raum vom Typus B_2. Es sei übrigens bemerkt, dass in verschiedenen Fällen Y als Raum vom Typus

B, B_1, R_5, S_6 vorausgesetzt werden darf *. Wir unterlassen jedoch diese Verallgemeinerungen um die Formulierung der Sätze nicht zu erschweren.

Satz 1. *Die allgemeine Form der Operation, welche den Raum $l^{(1)}$ in einen beliebigen Raum Y vom Typus B_2 überführt, ist*

$$y = U(x) = y_1 x^{(1)} + y_2 x^{(2)} + \dots ; \tag{1}$$

hier sind die $x^{(i)}$ Koordinaten des Punktes $x = (x^{(1)}, x^{(2)}, \dots)$ und die y_i beliebige Elemente aus Y, welche den nachstehenden Bedingungen genügen:

1) $\sup_i |y_i| < +\infty$ *im Falle, wenn* $U \in H_b^k$; *dabei ist* $\|U\| = \sup_i |y_i|$ *und* $\|U\|_b^k = \|\sup_i |y_1|\|$;

2) $\sup_i \|y_i\| < +\infty$ *im Falle, wenn* $U \in H_b^b = H_k^k$; *dabei ist* $\|U\|_b^b = \|U\|_k^k = \sup_i \|y_i\|$.

Satz 2. *Die allgemeine Art der Operation, welche den Raum $l^{(p)}$ in einen beliebigen Raum Y vom Typus B_2 überführt, wird in der Form (1) angegeben. Dabei genügen die Elemente y_i den folgenden Bedingungen:*

1) $\lim_{n\to\infty} m_q(y_1, y_2, \dots y_n) < +\infty \left(q = \frac{p}{p-1}\right)$,

wo $m_q(y_1, y_2, \dots, y_n) = \sup_{|x^{(1)}|^p + \dots + |x^{(n)}|^p = 1} |x^{(1)}y_1 + x^{(2)}y_2 + \dots + x^{(n)}y_n|$,

falls, $U \in H_b^k$.

Dabei ist $\|U\| = \lim_{n\to\infty} m_q(y_1, y_2, \dots, y_n)$ *und*

$$\|U\|_b^k = \lim_{n\to\infty} \|m_q(y_1, y_2, \dots, y_n)\|.$$

2) $\lim_{n\to\infty} \rho_q(y_1\ y_2, \dots, y_n) < +\infty$, *wo* $\rho_q(y_1, y_2, \dots, y_n) =$

$$\sup_{|x^{(1)}|^p + \dots + |x^{(n)}|^p = 1} \|x^{(1)}y_1 + x^{(2)}y_2 + \dots + x^{(n)}\ y_n\|, \text{ falls } U \in H_b^b.$$

Dabei ist

$$\|U\|_b^b = \lim_{n\to\infty} \rho_q(y_1, \dots, y_n).$$

3) $\lim \rho_q(|y_1|, |y_2|, \dots, |y_n|) < +\infty$, *falls* $U \in H_k^k$.
Dabei ist

$$\|U\|_k^k = \lim_{n\to\infty} \rho_q(|y_1|, \dots, |y_n|).$$

---

* Es genügt nämlich in den nachstehenden Sätzen, überall da, wo von Operationen der Klasse H_l^o die Rede ist, Y als Raum vom Typus S_6 vorauszusetzen. Desgleichen kann Y für Operationen der Klasse H_b^b einen Raum vom Typus B oder R_5 und für Operationen der Klasse H_o^o oder H_k^k einen Raum vom Typus R_5 oder B_1 bedeuten.

Satz 3. * *Die allgemeine Art der Operation von Klasse* H_b^k, *welche den Raum* $L^{(1)}$ *in einen beliebigen Raum* Y *vom Typus* B_2 *überführt, ist von der Form*

$$y = U(x) = (R)\int_a^b x(t)\, dy\ (t), \qquad (2)$$

wo das Integral im Hellinger-Radon'schen Sinne genommen ist, d. h. den Grenzwert einer Summe folgender Art bedeutet:

$$(R)\int_a^b x(t)\, dy(t) = \lim_{\Delta t_i \to 0} \sum_{i=0}^{n-1} \mu_i [y(t_{i+1}) - y(t_i)],$$

wo

$$\mu_i = \frac{1}{t_{i+1} - t_i} \int_{t_i}^{t_{i+1}} x(t)\, dt$$

ist.

Dabei ist $y(t)$ *eine beliebige Funktion der Veränderlichen* t *derart, dass ihre Werte in* Y *liegen, sie selbst der Lipschitz'schen Bedingung* $|y(t_2) - y(t_1)| \leqslant y_0 |t_2 - t_1|$ *genügt und die Norm der Operation*

$$\|U\| = \sup_{a \leqslant t_1 < t_2 \leqslant b} \frac{|y(t_2) - y(t_1)|}{t_2 - t_1}$$

wird.

Satz 3a. *Die allgemeine Form einer Operation der Klasse* $H_b^b = H_k^k$, *welche den Raum* $L^{(1)}$ *in einen beliebigen Raum* Y *vom Typus* B_2 *überführt, wird durch das Integral*

$$y = U(x) = (R)\int_a^b x(t)\, dy(t)\ **$$

gegeben; wo $y(t)$ *eine der Lipschitz'schen Bedingung nach der Norm genügende Funktion ist, d. h.*

$$\|y(t_2) - y(t_1)\| \leqslant \lambda |t_2 - t_1|$$

ist.

Die Norm der Operation ist dabei:

$$\|U\|_b^b = \|U\|_k^k = \sup_{a \leqslant t_1 < t_2 \leqslant b} \frac{\|y(t_2) - (t_1)\|}{t_2 - t_1}.$$

---

* Dieser Satz befand sich bereits in meiner früheren Mitteilung (6) und ist hier nur des leichteren Anführens halber wiederholt.

** Das Integral wird hier als Grenzwert der Summen definiert, die im Satz 3 betrachtet worden sind. Der Unterschied besteht nur darin, dass diese Summen nach der Norm gegen das Integral konvergieren, falls alle $\Delta t_i \to 0$, oder, was das Gleiche bedeutet, der Grenzwert muss hier im Sinne der $(*)$-Konvergenz genommen werden.

Es ist hier zu bemerken, dass die in den Sätzen 3 und 3a angegebene Form der Operation von der Form des Funktionals verschieden ist. Der Grund hierfür liegt darin, dass eine abstrakte der Lipschitz'schen Bedingung genügende Funktion nirgends differenzierbar sein kann, wie dieses in den Arbeiten von Bochner und G. Birkhoff (9) bereits bemerkt ist. In dem Falle, wenn Y der Raum der reellen Zahlen ist, kann $dy(t)$ durch $y'(t)\,dt$ ersetzt werden und anstatt des Radon'schen Integrals kann man die Operation in der Form von Lebesgue'schen Integral $\int_a^b x(t)\,y'(t)\,dt$ geben. Diese Form wurde bereits von Steinhaus (10) angegeben.

Im nachfolgenden Sats gebe ich die allgemeine Form der Operationen in $L^{(p)}$. Sie wird wieder in der Fassung (2) dargestellt. Dabei muss jedoch die Funktion $y(t)$ einer Bedingung genügen, die derjenigen von Riesz(11) aufgestellten Bedingung entspricht, unter welchen eine absolut stetige Funktion das Integral einer in der p-ten Potenz summierbaren Funktion wird.

Satz 4. *Die allgemeine Form der Operation, welche den Raum $L^{(p)}$ in einen beliebigen Raum Y vom Typus B_2 überführt, wird durch* (2) *gegeben, wobei die Funktion $y(t)$ folgenden Bedingungen genügt:*

1) $$\|U\| = \sup_{a=t_0<t_1<\ldots<t_n=b} m_q\left(\frac{y(t_1)-y(t_0)}{(t_1-t_0)^{\frac{1}{p}}},\ldots,\frac{y(t_n)-y(t_{n-1})}{(t_n-t_{n-1})^{\frac{1}{p}}}\right)<+\infty$$

im Falle einer Operation der Klasse H_b^k;

2) $$\|U\|_k^k = \sup_{a=t_0<t_2<\ldots<t_n=b} \rho_q\left(\frac{|y(t_1)-y(t_0)|}{(t_1-t_0)^{\frac{1}{p}}},\ldots,\frac{|y(t_n)-y(t_{n-1})|}{(t_n-t_{n-1})^{\frac{1}{p}}}\right)$$

im Falle der Klasse H_k^k;

3) $$\|U\|_b^b = \sup_{a=t_0<t_1<\ldots<t_n=b} \rho_q\left(\frac{y(t_1)-y(t_0)}{(t_1-t_0)^{\frac{1}{p}}},\ldots,\frac{y(t_n)-y(t_{n-1})}{(t_n-t_{n-1})^{\frac{1}{p}}}\right)$$

im Falle der Klasse H_b^b.

Satz 5. *Die allgemeine Form der Operation, welche den Raum $\tilde{M}$ in einen beliebigen Raum Y vom Typus B_2 überführt, wird durch* (2) *gegeben, wo $y(t)$ eine absolut stetige Funktion ist, genauer, wo*

1) $$\lim_{\delta\to 0}\left\|\sum_{i=1}^{n}[y(t_i')-y(t_i)]\right\|=0$$ *im Falle der Klasse H_i^i;*

2) $$\lim_{\delta\to 0}\left\|\sum_{i=1}^{n}|y(t_i')-y(t_i)|\right\|=0$$ *im Falle der Klasse $H_i^0=H_0^i$,*

wie auch das System von sich nicht überdeckenden Intervallen (t_i, t_i') gewählt werden möge, für welche die Summe der Längen $\delta=\sum_{i=1}^{n}(t_i'-t_i)$ gegen Null strebt.

Ist Y die Menge der reellen Zahlen, so kann man der Operation die Form $\int_a^b x(t)\,y'(t)\,dt$ geben, wo $y'(t)$ eine beliebige summierbare Funktion ist. Dieser Spezialfall wurde bereits früher von G. Fichtenholz erhalten. Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass auch die allgemeine Form der Operationen angegeben werden kann, welche die Räume M und M^* in

einen beliebigen Raum überführen. Die Form ist ähnlich derjenigen, in welcher der allgemeine Ausdruck des Funktionals gegeben wird ([12]). Wir wollen jedoch hier die genaue Formulierung des entspechenden Satzes nicht anführen.

Unter Anwendung der obigen allgemeinen Sätze lassen sich leicht allgemeine Formen von den einen konreten Raum in einen anderen überführenden Operationen erhalten. Wir wollen uns hier mit einigen Beispielen begnügen.

Satz 6. *Die allgemeine Form einer Operation der Klasse* H_b^k, *welche den Raum* $l^{(p)}$ *in* $l^{(r)}$ *überführt, lautet:*

$$y = U(x);\ y^{(i)} = \sum_{k=1}^{\infty} y_k^{(i)} x^{(k)}\ (i = 1, 2, \ldots),$$

$$\text{wenn } y = \{y^{(i)}\};\ x = \{x^{(i)}\}, \tag{3}$$

wo die Zahlen $y_k^{(i)}$ *folgenden Bedingungen genügen:*

$$\sum_{i=1}^{\infty}\left[\sum_{k=1}^{\infty} |\, y_k^{(i)} \,|^{\frac{p}{p-1}}\right]^{r\frac{p-1}{p}} < +\infty.$$

Dabei ist

$$\| U \| = \left\{\left(\sum_{k=1}^{\infty} |\, y_k^{(i)} \,|^{\frac{p}{p-1}}\right)^{\frac{p-1}{p}}\right\};\ \| U \|_b^k = \left[\sum_{i=1}^{\infty}\left(\sum_{k=1}^{\infty} |\, y_k^{(i)} \,|^{\frac{p}{p-1}}\right)^{\frac{p-1}{p}r}\right]^{\frac{1}{r}}.$$

Dieser Satz folgt sofort aus dem Satz 2, 1).

Satz 7 ([3]). *Die allgemeine Art der Operationen vom Typus* H_b^b, *welche* $l^{(2)}$ *in* $l^{(2)}$ *überführen, wird durch die Form (3) gegeben, wo die Matrix aus den Zahlen* $y_k^{(i)}$ *derartig ist, dass der grösste Eigenwert* $\varkappa_1^{(n)}$ *der Matrix n-ter Ordnung, aus den Zahlen* $q_r^s = \sum_{k=1}^{\infty} y_r^{(i)} \cdot y_s^{(i)}$ $(r, s = 1, 2, \ldots, n)$ *gebildet, einen endlichen Grenzwert hat. Dabei ist* $\| U \|_b^b = \lim_{n\to\infty} \varkappa_1^{(n)}$.

Dieses Resultat folgt sofort aus dem Satz 2, 3); es genügt nur in Betracht zu ziehen, dass im vorliegenden Fall $[\varrho_2[(y_1, y_2, \ldots, y_n)]^2$ (wenn $y_k = \{y_k^{(i)}\}$) das Maximum der quadratischen Form $\sum_{i=1}^{\infty}\left(\sum_{k=1}^{n} y_k^{(i)} t_k\right)^2 = \sum_{r,s=1}^{n} q_r^s t_r t_s$ ist, unter der Bedingung $\sum_{i=1}^{n} t_i^2 = 1$.

Satz 8. *Die allgemeine Form der Operationen vom Typus* H_b^k, *welche den Raum* $L^{(1)}$ *in* $l^{(2)}$ *überführen, wird als eine Folge von Integralen gegeben:*

$$y = U(x) = \{y^{(i)}\} = \left\{\int_a^b x(t)\,\varphi_i(t)\,dt\right\},$$

wo die $\varphi_i(t)$ *beliebige beschränkte messbare Funktionen derart sind, dass die Reihe* $\sum_{i=1}^{\infty} [\text{vrai max}_{a \leqslant t \leqslant b} |\varphi_i(t)|]^2$ *konvergiere. Dabei ist*

$$\|U\| = \{\text{vrai max}_{a \leqslant t \leqslant b} |\varphi_i(t)|\}; \quad \|U\|_b^h = \left\{\sum_{i=1}^{\infty} [\text{vrai max} |\varphi_i(t)|]^2\right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Satz 9 (7). *Die allgemeine Form der Operation der Klasse* H_b^b, *welche* L *in* V *überführt, wird durch*

$$y = U(x); \quad y(s) = \int_a^b x(t)\, d_t K(s,\ t) = \int_a^b x(t) K_t'(s,\ t)\, dt \tag{4}$$

gegeben, wo $K(s,\ t)$ *nach* t *eine der Lipschitz'schen Bedingung genügende Funktion, nach* s *von beschränkter Variation ist und derart, dass*

$$|K(a,\ t_2) - K(a,\ t_1)| + \operatorname{Var}_{s=a}^{s=b} [K(s,\ t_2) - K(s,\ t_1)] \leqslant Q\,|t_2 - t_1|,$$

wo Q *eine Konstante ist. Dabei ist der kleinstmögliche Wert von* Q *der Norm der Operation gleich* $Q = \|U\|_b^b$.

Satz 10. *Die allgemeine Form der Operation vom Typus* H_b^h, *welche den Raum* $L^{(2)}$ *in* V *überführt, wird durch* (4) *gegeben, wo* $K_t'(s,\ t)$ *nach* t *eine Funktion der Klasse* $L^{(2)}$ *ist und eine monotone Funktion* $\alpha(s)$ *existiert derart, dass*

$$\left\{\int_a^b [K_t'(a,\ t)]^2\, dt\right\}^{\frac{1}{2}} \leqslant \alpha(a); \quad \left\{\int_a^b [K_t'(s_2, t) - K_t'(s_1, t)]^2\, dt\right\}^{\frac{1}{2}} \leqslant \alpha(s_2) - \alpha(s_1).$$

Ist hierbei $\alpha(s)$ *die kleinstmögliche Funktion, so ist* $\|U\| = \alpha$.

Institut für Mathematik und Mechanik
der Universität Leningrad.

Eingegangen
d. 19. V. 1936.

ZITIERTE LITERATUR

[1] F. Riesz, C. R., 149, 974—977 (1909). [2] S. Banach, Théorie des opérations linéaires, Warszawa (1932). [3] D. Hilbert, Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen.—Hellinger u. Toeplitz, Math. Ann. **69**, 289—330 (1910). [4] Г. М. Фихтенгольцъ, Труды 2-го Всесоюз. матем. съезда, II, 142—143. [5] И. М. Гельфанд, Абстрактные функции и общие виды линейных операций, Диссертация, Москва (1935). [6] L. Kantorovič (Kantorovitch), C. R., **202**, 1251. [7] B. Vulich, Sur les formes générales des certaines classes des opérations linéaires, Math. Sbornik (im Druck). [8] L. Kantorovič (Kantorovitch), C. R. Acad. Sci. URSS, III, 1 (1936). [9] S. Bochner, Fund. Math., **20**, 262—276 (1933); 21, 211—213.—G. Birkhoff, Trans. Am. M. S., **38**, 357—378 (1935). [10] S. Banach, l. c. (2), 65. [11] F. Riesz, Math. Ann., **69** (1910). [12] G. Fichtenholz et L. Kantorovitch, Studia Math., V., 69—98.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume III (XII), № 8 (98)

MATHÉMATIQUES

CORRECTION DE L'ARTICLE «SUR QUELQUES ÉVALUATIONS CONCERNANT LES FAMILLES DES FONCTIONS AYANT DES DÉRIVÉES À CARRÉ INTÉGRABLES»*

Par S. SOBOLEV (SOBOLEFF), MEMBRE-CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE

Dans mon article j'ai admis une faute fâcheuse.

L'exemple donné à la fin de cet article, qui devait démontrer les affirmations 2) et 3), n'était pas correcte. Je donne ci-dessous de correctes exemples.

Pour démontrer l'affirmation 2) il suffit de considérer la suite:

$$\psi_\delta = (x_1, \ldots, x_n) = x_i (\lg \sqrt{r^2 + \delta^2})^{\frac{1}{2} - \alpha}$$

Pour demontrer l'affirmation 3) il suffit de considérer la suite:

$$\omega_\delta = (x_1, \ldots, x_n) = (r^2 + \delta^2)^{\frac{1}{4}} (\lg \sqrt{r^2 + \delta^2})^{-\frac{1}{2} - \alpha}.$$

Profitant de l'occasion je donne aussi un exemple plus simple pour la démonstration de l'affirmation 1). La vérité de cette affirmation suit de la considération de la suite:

$$\gamma_\delta (x_1, \ldots, x_n) = (\lg \sqrt{r^2 + \delta^2})^{-\frac{1}{2} - \alpha}.$$

Institut Mathématique V. A. Stekloff.
Académie des Sciences de l'URSS.
Moscow.

Manuscrit reçu
le 16. VI. 1936.

* C. R. Acad. Sci. URSS, I, 7 (1936).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume III (XII), № 3 (98)

MATHEMATICS

CORRECTION TO THE NOTE «SOME REMARKS TO THE THEORY OF K-NORMED SPACE»*

By B. VULICH

(Communicated by S. N. Bernstein, Member of the Academy, 20. VI. 1936)

Example 4 given in this note should have shown that Axiom IV does not follow from the others. As a matter of fact, this example and the conclusion of it are incorrect, namely we shall deduce Axiom IV from the others of the system B. So, we have only five independent axioms in the system B.

Assume Axiom IV to be not satisfied on the contrary to the others of the system B. Then, there exists a complex $K = (x_1, \ldots, x_\nu \cdot \xi)$, for which we have

$$\| (x, \ldots, x_\nu, \xi) \| < \| (x_1, \ldots, x_\nu) \|.$$

Let $\| K \| = \beta$. We know that a continuous variation of the elements of a complex implies a continuous variation of its norm [this fact can be proved with the aid of axioms III and V, see (1)]. Consequently, for an integer $n > 1$ sufficiently great, the norm of the complex

$$K_1 = \left(\frac{n-1}{n} \cdot x_1 + \frac{1}{n} \xi, \ldots, \frac{n-1}{n} \cdot x_\nu + \frac{1}{n} \xi \right)$$

is greater than β.

Put $Q = n\nu$, $j(i) = i - \nu \cdot \text{entier}\left(\frac{i-1}{\nu}\right)$.

Compose a complex $K_2 = (y_1, \ldots, y_Q)$, where

$$y_i = (n-1)\, x_{j(i)} + \xi \quad (i = 1, 2, \ldots, Q).$$

We have, on account of I_1 and VI_1,

$$\| K_2 \| = n \cdot \| K_1 \| > n\beta. \tag{1}$$

* C. R. Acad. Sci. URSS, II, 2, 55—58 (1936).

Put

$$y_i^{(s)} = \begin{cases} \xi & \text{for } (s-1)\nu < i \leqslant s\nu \\ x_{j(i)} & \text{for other } i \end{cases} \qquad (i = 1, 2, \ldots, Q;\ s = 1, 2, \ldots, n),$$

and denote by $K^{(s)}$ the complex

$$K^{(s)} = (y_1^{(s)}, \ldots, y_Q^{(s)}) \qquad (s = 1, 2, \ldots, n).$$

For $K^{(s)}$ contains the same elements as K, we have $\| K^{(s)} \| = \| K \| = \beta$. In view of Axiom V and of the fact that

$$y_i = \sum_{s=1}^{n} y_i^{(s)}, \qquad (i = 1, 2, \ldots, Q)$$

we obtain from the previous equality that $\| K_2 \| \leqslant \sum_{s=1}^{n} \| K^{(s)} \| = n\beta$, what is contrary to (1). This contradiction proves that Axiom IV is satisfied.

For we have made no essential use of Axiom IV in § 2 of my note, we can conclude, in consideration of just proved, that the system A contains only four independent axioms: I, II, V, and VI.

Institute of Mathematics and Mechanics.
University of Leningrad.

Received
20. VI. 1936.

REFERENCES

[1] B. Vulich, Annals of Math. (in print).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume III (XII), № 3 (98)

PHYSIK

ÜBER DIE ULTRASCHALLABSORPTION IN FLÜSSIGKEITEN UND ÜBER EINIGE DAMIT ZUSAMMENHÄNGENDE OPTISCHE ERSCHEINUNGEN

Von L. MANDELSTAM, Mitglied der Akademie, und M. LEONTOVIČ (LEONTOVITSCH)

Die hydrodynamische Theorie der zähen Flüssigkeiten und Gase führt bekanntlich zum folgenden Ausdruck für den, auf die Längeneinheit bezogenen, Absorptionskoeffizienten der Schallwellen (1):

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2a^3}\left\{\frac{4}{3}\frac{\eta}{\rho} + \frac{\eta'}{\rho} + \nu\left(1 - \frac{1}{\gamma}\right)\right\}. \qquad (1)$$

Dabei ist ω die zyklische Schwingungszahl, a—die Laplassche Schallgeschwindigkeit, $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, ρ—Dichte, ν—Wärmeleitungskoeffizient, η—der gewöhnliche Reibungskoeffizient, η'—ein zweiter Reibungskoeffizient, durch welchen die Verluste bei allseitig symmetrischen Dilatation zum Ausdruck gebracht werden. Es ist zu bemerken, dass man innerhalb des Gültigkeitsbereiches der linearen Hydrodynamik und für kleine Absorption die durch η' formell ausgedrückten Verluste auch noch anders berücksichtigen kann, nämlich dadurch, dass man ein Zusatzglied von der Form $-\nu'\nabla p$ (p—Druck) in den Ausdruck für den Wärmestrom einführt (2).

Die Versuche über Schallabsorption in Flüssigkeiten im Ultraschallwellengebiet (etwa bis zu 10^8 Hertz) ergaben(3) meistenfalls für α entsprechend der Formel (1) eine quadratische Abhängigkeit von der Frequenz. Um eine Übereinstimmung der beobachteten Absolutwerte mit denen nach (1) berechneten zu erzielen, muss man annehmen, dass η' bedeutend grösser als η ist (für Benzol etwa 90 mal so gross).

Es sieht mit anderen Worten so aus, als ob die Schallabsorption in Flüssigkeiten hauptsächlich durch den zweiten Reibungskoeffizienten bzw. durch den ihm äquivalenten zweiten Wärmeleitungskoeffizienten bedingt ist.

Schon aus diesem Grunde scheint es wünschenswert zu sein näher auf die Vorgänge einzugehen, welche diejenigen Verluste bedingen, die in den hydrodynamischen Gleichungen durch das Glied mit η' ihre Berücksichtigung finden.

Aber es kommt noch folgendes hinzu. Es lässt sich aus einigen optischen Tatsachen schliessen, wie weiter unten gezeigt werden soll, dass die in (1) ausgedrückte Frequenzabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten nicht mehr gültig sein kann, sobald man zu sehr schnellen Schwingungen (von der Grössenordnung 10^{10} Hertz) übergeht. Man kann erwarten, dass eine detaillierte Betrachtung des Absorptionsmechanismus auch hierin einige Klärung bringen wird.

Am durchsichtigsten sind die Verhältnisse bei Gasen. Hier kann man mit den Mitteln der kinetischen Gastheorie zeigen, dass η' nur bei mehratomigen Gasen von Null verschieden ist (4). Das Auftreten des entsprechenden

Gliedes in den hydrodynamischen Gleichungen ist durch den Austausch zwischen der kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle einerseits und der inneren Molekülenergie andererseits bedingt. Für einatomige Gase, wo nur elastische Zusammenstösse möglich sind, ist eben $\eta' = 0$. Daraus lässt sich wohl der folgende Schluss ziehen. Durch das «zweite Reibungsglied» der phänomenologischen Theorie werden in Gasen gerade diejenigen Vorgänge berücksichtigt, welche zum ersten Mal ausführlich von H. Kneser und dann vielfach von andern Forschern sowohl theoretisch wie auch experimentell untersucht worden sind, hauptsächlich im Zusammenhang mit den Dispersionserscheinungen in Gasen. Die Kneser'sche Theorie (wir sprechen hier nur vom einfachsten Fall, bei welchem es sich nur um die Anregung eines Energieniveaus handelt) ergibt für den Absorptionskoeffizienten folgenden Ausdruck:

$$\alpha_k = \frac{C_2}{2\pi a\, C_p} \cdot \frac{\omega^2 \tau_k}{1 + \omega^2 \tau_k^2 \left(\frac{C_1}{C_v}\right)^2}, \qquad (2)$$

wobei C_2 — spezifische Wärme der inneren, C_1 der äusseren Freiheitsgrade ist, $C_v = C_1 + C_2$, τ_k — Zeitkonstante des Energieaustausches. Selbstverständlich beschreibt das η'-Glied der hydrodynamischen Formel (1) nur den zu ω^2 proportionellen langwelligen Teil der «Kneser-Kurve» (2). Der Verlauf für grosse ω ist, wie (2) zeigt, ein wesentlich anderer. Insbesondere strebt α_k für sehr grosse ω einem konstanten Werte zu. Daraus folgt, dass die Absorption pro W e l l e n l ä n g e $\alpha_k \Lambda$ nach Erreichung eines Maximums sich für $\omega \to \infty$ dem Werte Null nähert.

Es liegt nun nahe den Gedankengang der Kneserschen Theorie auf Flüssigkeiten zu übertragen*. Darüber wollen wir ausführlicher am anderen Ort berichten. Hier sei nur folgendes erwähnt. Bei gewissen Annahmen, insbesondere wenn man die Existenz von zwei komponenten annimmt, bekommt man für den Absorptionskoeffizienten der Schallwellen in Flüssigkeit wiederum den Ausdruck von der Form (2). Wegen der bei Ableitung von (2) gebrauchten Schematisierung des Vorganges kann man kaum erwarten, dass (2) die Verhältnisse bei Flüssigkeiten q u a n t i t a t i v richtig erfasst. Auf die nähere Diskussion hierher gehörender Fragen wollen wir, wie oben bemerkt, am anderen Ort näher eingehen. Wenn wir hier trotzdem an die sehr anschauliche Formel (2) anknüpfen, so geschiet das, weil wir der Meinung sind, dass die weiter unten gezogenen q u a l i t a t i v e Schlüsse auch in den allgemeineren Fällen zurecht bestehen bleiben.

Der eigentliche Zweck der vorliegenden Zeilen ist zu zeigen, wie sich einige Erscheinungen, deren Deutung in der hydrodynamischen Theorie auf Schwierigkeiten stosst, von dem hier eingenommenen Standpunkte ihre, wie es scheint, natürliche Erklärung finden. Es handelt sich um die Feinstruktur des Rayleigh'schen Streulichtes in Flüssigkeiten. Bekanntlich entspricht jeder Linie des einfallenden Lichtes ein Dublett im Rayleigh'schen Streulicht**. Dies gilt sowohl für feste wie auch für flüssige Medien. Dieses theoretische Ergebniss ([7,8]) wurde auch bekanntlich zum ersten Mal durch Gross([9]) experimentell bestätigt.

---

* Das man bei Flüssigkeiten wohl mit ähnlichen Erscheinungen wie bei Gasen zu tun hat ist bereits in einer früheren Arbeit von M. Leontowitsch[([2]), § 6] ausgesprochen worden. Vgl. auch ([5]).

** Es haben L. Landau und R. Placzek ([6]) gezeigt, dass bei Flüssigkeiten neben dem Dublett, auch die unverschobene Linie vorhanden sein muss, insofern $\frac{C_p}{C_v}$ für die betreffende Flüssigkeit merklich grösser als Eins ist.

Die Entstehung des Dubletts kann man, wie bekannt, folgendermassen erklären.

Die statistischen Dichteschwankungen lassen sich auffassen als eine Superposition von akustischen Wellen allerlei Richtungen und Wellenlängen.

Die Rayleigh'sche Streuung lässt sich dann als eine Beugung an diesen «akustischen räumlichen Gittern» deuten. Für die Beugung in einer bestimmten (gegen den einfallenden Strahl) Richtung ϑ kommen nur diejenigen Gitter in Betracht, deren Wellenlänge Λ der Bragg'schen Bedingung genügt.

$$2\Lambda \sin\frac{\vartheta}{2} = \lambda$$

(Λ — akustische, λ — optische Wellenlänge).

Denkt man etwa an stehende Wellen, so ist die Amplitude der gebeugten Lichtschwingung proportional der Amplitude der entsprechenden akustischen Welle. Diese letztere ändert sich aber harmonisch mit der Frequenz $\omega = 2\pi\frac{a}{\Lambda}$. Daraus folgt, dass die Lichtschwingung im selben Tempo moduliert wird, was nichts anders bedeutet, als dass in Beugungslicht eben zwei Sinusschwingungen vorhanden sind mit den entsprechenden Frequenzen.

$$\omega_0 \pm \omega = \omega_0\left(1 \pm 2\frac{a}{c}\sin\frac{\vartheta}{2}\right),$$

wobei ω_0 das Frequenz des einfallenden Lichtes ist. Man kommt bekanntlich zum selben Resultat, wenn man fortschreitende Wellen betrachtet.

Nun ist es klar, dass man einigermassen scharfe Dublettlinien nur in den Fällen erwarten kann, in denen der Abfall der Amplitude auf Strecken von der Grösse einer Wellenlänge klein ist, wenn also $\alpha\Lambda \ll 1$ ist. Ist dagegen $\alpha\Lambda$ nicht klein gegen 1, so werden sich die Dublettlinien überhaupt nicht mehr trennen lassen.

Wenn man sich auf den Boden der hydrodynamischen Theorie stellt oder mit andern Worten, wenn man versucht die Formel (1) auf diejenige Frequenzen der Schallwellen zu extrapolieren, welche für die Streuung allein in Betracht kommen (es handelt hier um Frequenz von der Grössenordnung von 10^{10}) und zwar hat der Parameter Werte, welche aus Versuchen für den Frequenzbereich 10^7—10^8 bestimmt worden sind, so bekommt man:

$$\alpha\Lambda = \alpha\frac{2\pi}{\omega}a = \alpha\left(\frac{2\pi}{\omega}\right)^2 \cdot \frac{a\omega}{2\pi}.$$

Nach Versuchen von P. Bažulin (in dem von Prof. G. Landsberg geleiteten Laboratorium) ist für Benzol:

$$\alpha\left(\frac{2\pi}{\omega}\right)^2 = 7.5 \cdot 10^{-15}.$$

Es ist also hier ($a = 1.3 \cdot 10^5$):

$$\alpha\Lambda \cong 10.$$

Ähnlich verhält sich CCl_4 und auch andere Flüssigkeiten. Wäre $\alpha\Lambda$ wirklich so gross, so könnte kaum eine Trennung der Dublettkomponenten stattfinden. Tatsächlich sind aber die beiden gut voneinander getrennten Dublettlinien sowohl beim Benzol, wie auch bei CCl_4 u. s. w. beobachtet worden. Dieser Widerspruch zwischen der Theorie und Beobachtung scheint sich in natürlicher Weise zu lösen, falls man den oben dargelegten Standpunkt akzeptiert. Man braucht in der Tat nur anzunehmen, dass die Frequenz 10^{10} oberhalb, dagegen die Frequenz 10^7—10^8 unterhalb der kritischen Frequenz $\frac{1}{\tau_k}$ der Kneser'schen Kurve liegen, d. h., das τ_k etwa gleich 10^{-8}—10^{-9} Sec. ist. Dann wird tatsächlich $\alpha\Lambda$ für $\omega \sim 10^{10}$ bedeutend kleiner als 1. Man

wird, übereinstimmend mit der Erfahrung, ein gut ausgesprochenes Dublett im Streulicht erwarten dürfen.

Eine ebenfalls, wie es uns scheint, natürliche Deutung erfährt auf diesem Wege eine andere hierher gehörende Beobachtung. Es ist von Raman und Rao festgestellt worden ([10]), dass in CCl_4 bei Temperatur 30° C das Dublett aus relativ scharfen Linien besteht und dass dagegen bei einer Temperatur von 70° die beiden Komponenten fast ineinander fliessen. Nun ist nach Formel (2) für $\omega\tau_k \gg 1$ der Absorptionskoeffizient umgekehrt proportional zu τ_k. Da $\frac{1}{\tau_k}$ die Geschwindigkeit der Energieübertragung zwischen den Freiheitsgraden bestimmt, so ist man berechtigt anzunehmen (bei Gasen ist das tatsächlich der Fall), dass mit einer Steigerung der Temperatur eine Verkleinerung von τ_k und somit eine Vergrösserung von $\alpha\lambda$ verbunden ist.

Für den Frequenzbereich, für welchen $\omega\tau_k \ll 1$ ist, ist ein gegensätzliches Verhalten zu erwarten. Hier müsste die Absorption der Schallwellen mit steigender Temperatur abnehmen.

Es ist bekannt, dass bei Gasen etwa bei CO_2 schon verhältnismässig geringe Zusätze, z. B. von Wasserstoff, τ_k verkleinern. Es ist zu vermuten, dass bei Flüssigkeiten die Verhältnisse ähnlich liegen. Nun hat Bažulin festgestellt, dass ein verhältnismässig kleiner Zusatz von Toluol die Schallabsorption in Benzol relativ stark verkleinert*. Da wir uns hier im Gebiete $\omega\tau_k \ll 1$ befinden, so lässt sich vielleicht diese Verkleinerung auf die durch Toluolzusatz bewirkte Verkleinerung von τ_k zurückführen. Im Gegensatz dazu wird man vermuten, dass im Gebiete $\omega\tau_k \gg 1$ ein solcher Zusatz eine Vergrösserung der Schallabsorption nach sich zieht, was wiederum eine Verbreiterung der Dublettlinien zum Folge haben dürfte.

Zum Schluss sei noch Folgendes bemerkt. Im Gegensatz zu den meisten Flüssigkeiten hängt der Absorptionskoeffizient von Essigsäure im Frequenzbereich 10^7 wie Bažulin festgestellt hat, ungefähr linear von ω ab.** Steigert nun die Frequenz weiter, so scheint α noch langsamer zu wachsen. Die Erklärung ist vielleicht darin zu suchen, dass τ_k für Essigsäure von der Grössenordnung 10^{-7} Sec. ist, so dass man sich hier etwa im mittleren Teil der Kneser-Kurve befindet.

Hat man irgendeine Annahme über die Grösse von τ_k gemacht, so lässt sich aus den beobachteten Absorptionswerten die C_2 der Formel (2) berechnen und daraus weiter die zu erwartende Dispersion. Bei plausiblen Werten von τ_k kommt man dabei für eine Reihe von Flüssigkeiten zum folgenden Resultat. Die zu erwartende Dispersion muss klein sein. Die Genauigkeit, mit welcher bis jetzt die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten gemessen worden ist, genügt nicht um sie festzustellen.

Institut der Physik der Universität Moskau.
Physikalisches Institut
der Akademie der Wissenschaften der UdSSR.

Eingegangen
d. 22. VI. 1936.

ZITIERTE LITERATUR

[1] Rayleigh, Theory of Sound, II, 2 ed., chapt., XIX. [2] М. Леонтович, Журн. эксп. и теор. физ. (im Druck) § 5. [3] P. Biquard, C. R., **196**, 259 (1933); **197**, 309 (1933) und, Thèse Paris (1935). P. Bažulin, Sow. Phys., **8**, 354 (1935). [4] М. Леонтович, l. c. § 2,3. [5] J. Errera, J. Clayes, H. Sack, C. R., **202**, 1493 (1936). [6] L. Landau u. Placzek, Sow. Phys., **5**, 172 (1934). [7] L. Brillouin, Ann. de Physique, **17**, 88 (1922). [8] Л. Мандельштам, ЖРФХО, 58, 381 (1926). [9] E. Gross, Nature, **126**, 201, 400, 603 (1930); **129**, 722 (1932). Vgl. W. Ramm, Phys. ZS., **35**, 756 (1936). [10] C. Ramana. Rao, Nature, 135, 761 (1935).

* Vgl. Errera ([5]).

** Ein ähnliches Verhalten von Methylacetat ist von Biquard beobachtet worden.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume III (XII), № 3 (98)

PHYSICS

ON THE FLUORESCENCE OF THE SALTS OF TRIVALENT EUROPIUM IN AQUEOUS SOLUTIONS

By J. LARIONOV and A. SEIDEL

(Communicated by D. S. Roždestvenskij, Member of the Academy, 28. V. 1936)

The fluorescence of aqueous solutions of the trivalent europium salts was detected by Tomaschek (1). According to this author, aqueous solutions of europium chloride and europium nitrate, excited through a VUV-filter by the light of a coal arc, exhibit a bright red fluorescence. Its spectrum consists of narrow bands. The wave-lengths of these bands coincide with those of the bands observed both in the spectrum of fluorescence of pure crystalline $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ and in the spectrum of emission of Eu-phosphors. Unhappily, Tomaschek does not give either a detailed description of the spectrum he had detected, or the wave-lengths of these bands. Having undertaken a systematic investigation of the fluorescence of solutions of the rare earths (2), we resolved to subject to a detailed study a sample of europium oxide, prepared by G. Urbain, and kindly put at our disposal by S. Wawilow, Member of the Academy.

Europium oxide, dissolved in destillated water, slightly acidulated with H_2SO_4, was found to exhibit, when excited with ultra-violet rays, a rather bright fluorescence of a dark red colour. The brightness of the fluorescence in a large interval was independent of the quantity of the free acid present in the solution. When hydrochloric acid was added to the solution a noticeable inhibition could be observed only at rather high concentrations of HCl. When a glass plate absorbing the wave-lengths shorter than ~ 3200 Å had been introduced into the exciting beam, the fluorescence vanished almost entirely; a gelatine filter transparent up to ~ 2500 Å weakened the fluorescence considerably. The optimal source of excitation seems to be the iron spark and not the coal arc used by Tomaschek (1). These data, together with the preliminary results of experiments with the monochromatic excitation of fluorescence, seem to show that the maximum of efficiency falls on the wave-lengths ranging from 2450 to 2750 Å, although the region of excitation stretches much farther towards the longer as well as towards the shorter wave-lengths.

Visual observations performed with a small spectroscope *à vision directe*, have shown the spectrum of fluorescence to consist of two narrow bands: an orange and a red one. A third band, situated in the far red region, was detected on the photoplates sensitized with dicyanin *A*. These three band

have the following wave-lengths: 6965, 6165 and 5935 Å. The general aspect of the bands is shown in the microspectrophotogram taken with a Moll microphotometer (Fig. 1).

At room temperature no traces of red fluorescence could be detected in aqueous solutions of europium chloride prepared by the dissolution of

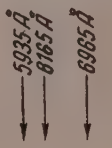


Fig. 1.

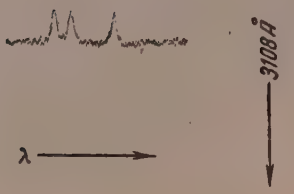


Fig. 2.

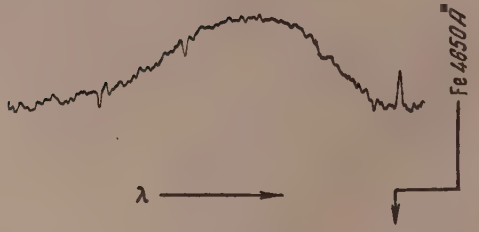
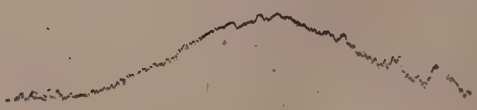


Fig. 3.



europium oxide in destilled water acidulated with HCl. Attempts to excite red fluorescence in solutions of $EuCl_3$, the latter being prepared, as a preliminary, from the same oxide, have failed also. However, when a drop of H_2SO_4 or of a Na_2SO_4 or K_2SO_4 solutions was added to these non-fluorescing solutions of Eu, red fluorescence of the same colour and spectrum as that described above was observed to appear immediately. A solution of $EuCl_3$ prepared from $Eu_2(SO_4)_3$ by the action of ammonia and a subsequent heating of the precipitate in a muffle furnace was found to exhibit a rather bright red fluorescence. We were able to show that the same observations may be applied to solutions of europium nitrate also.

These facts seem to show that the presence of H_2SO_4 is essential for the appearance of the red fluorescence, this fluorescence being observed only when the solution investigated contains H_2SO_4 or at least is contaminated by its traces. It is known that the sulphates of the rare earths are very stable and lose the last traces of H_2SO_4 only after a prolonged heating at very high temperatures. Urbain and Lacombe (3) and Jantsch (4) have found that in the case of europium sulphate, this temperature does not exceed 1600° C. It follows, however, from Brill's (5) data that this value is exaggerated and that 1100—1200° C would be sufficient for a complete decomposition of $Eu_2(SO_4)_3$. We took a solution of europium chloride prepared from europium sulphate and exhibiting the red fluorescence; we transformed it into oxide, placed this oxide in a platinum crucible and subjected it to a prolonged heating at 1200° C in a Heraeus platinum furnace. The solution of europium chloride prepared from this oxide did not exibit the red fluorescence, which was found to appear immediately after the addition of a drop of H_2SO_4 or of a Na_2SO_4 solution.

It is interesting to note that Przibram (6) failed to excite crystalline $EuCl_3$ with filtered ultra-violet rays, although $Eu_2(SO_4)_3.8H_2O$, as may be seen from the work of Tomaschek and Deutschbein (1), does exhibit in these conditions a bright red fluorescence. These data seem to suppoprt indirectly our conclusions. The red fluorescence observed by Tomaschek in solutions of europium chloride and europium nitrate is to be attributed from this standpoint to traces of H_2SO_4 that were, perhaps, present in the initial product used by this author.

Notwithstanding such a specific action of H_2SO_4, we think that the red fluorescence we observed is to be ascribed to the Eu^{+++} ion, and that the function of H_2SO_4, perhaps in the form of SO_4^{--} ions, is only to form an extra screen for the excited europium ion. This point of view is confirmed by 1) a fair agreement existing between the wave-lengths of the two bands observed visually and the wave-lengths of the bands detected in the spectrum of cathodoluminescence of europium solutions by Lecoq de Boisbaudran (7), Demarçay (8) and Urbain (9); 2) a fair agreement existing between the wavelengths of the same two bands and the wave-lengths of the bands observed in the spectrum of fluorescence of crystalline $Eu_2(SO_4)_3.8H_2O$ by Tomaschek and Deutschbein (1). According to these authors, the wave-lengths of these last bands are, in their turn, in perfect agreement with the wave-lengths of the bands of emission of Eu-phosphors (10) which are usually ascribed to Eu^{+++}. As was mentioned before, the band 6965 Å cannot be observed visually and therefore was not remarked by the French investigators; Tomaschek and Deutschbein, as may be seen from the graph subjoined to their article, did not investigate this region. Still, there are no reasons to ascribe this band to a particle differing from Eu^{+++}.

Besides the red fluorescence described above, aqueous solutions of $Eu_2(SO_4)_3$ excited by the non-decomposed light of the iron spark exhibit also a bluish fluorescence. The photographs of the spectrum of this fluorescence have shown that it stretches rather far into the ultra-violet. On the plates taken with a Zeiss universal spectrograph with quartz-fluorite optical parts, two bands could be detected: a narrow one, situated at 3108 Å and a broad band stretching from 3215 to 4070 Å, the latter showing no traces of structure (Fig. 2). The plates taken on a Fuess glass spectrograph have shown that this band is accompanied by another one, stretching to $\sim$4550 Å (Fig. 3). It is interesting to note that solutions of $EuCl_3$ also exhibit a bluish fluorescense with an identical spectrum. This shows that the red and the bluish fluores-

cences are caused by different mechanisms and that the bluish fluorescence depends but little on the surrounding medium.

It would be premature to discuss now the causes of the appearance and of the different behaviour of the narrow bands present in the spectrum of fluorescence of Eu^{+++} solutions. If the continuous absorption of Eu^{+++} ([11]) in the ultra-violet is caused, as in the case of Ce^{+++} ([12]), by the transitions $4f \rightarrow 5d$, the bands observed may be emitted by the excited electron falling back from the shell d into the shell f. However, the existence of intermediate stable states, in which the electron could be detained, within the shell f must be postulated in this case. A further investigation of Eu^{+++} absorption and fluorescence spectra at different temperatures, both in liquid and solid state, will perhaps solve this problem. Work in this direction has already begun.

It is to be noted that both broad bands we observed coincide with the bands detected by Stark and Steubing ([13]) in the fluorescence spectrum of the solutions of the salts of the different yttrium and cerium earths. The existence of these bands in the fluorescence spectrum of the solutions of Er, Nd and Pr salts was confirmed recently by Tomaschek and Harres ([1]). We will try to give an explanation of the causes of this coincidence later on.

In conclusion we wish to express our deepest gratitude to D-r A. N. Filippov, in whose laboratory and under whose permanent guidance was performed this investigation. Our sincerest thanks are due, moreover, to D. Roždestvenskij, Member of the Academy, and to S. Wawilow, Member of the Academy, for placing a sample of europium oxide at our disposal, permanent interest in this work and much valuable advice. We would like to thank also Prof. A. Terenin for the loan of a spectrograph and T. Z. Pedos for the taking of the microspectrophotograms.

Sector of Spectroscopy.
Optical Institute. Leningrad.

Received
28.V.1936.

REFERENCES

[1] R. Tomaschek u. O. Deutschbein, Phys., **ZS.**, **34**, 374 (1933). [2] A. Filippov, J. Larionov and A. Seidel, C. R. Acad. Sci. URSS, **1** (10), 253 (1936). [3] G. Urbain et H. Lacombe, C. R., **138**, 628 (1904). [4] C. Jantsch, C. R., **146**, 474 (1908). [5] O. Brill, ZS. anorg. allg., Chem., **47**, 468 (1905). [6] K. Przibram, Nature, **135**, 100 (1935); S. B. Akad. Wiss. Wien, **144**; IIa, 141 (1935). [7] Lecoq de Boisbaudran, C. R., **114**, 575 (1892). [8] E. Demarçay, C. R., **130**, 1471 (1900). [9] G. Urbain, J. chim. phys., **4**, 247 (1906). [10] Hdbuch d. Exp. Phys., **23**, 482 (1928). [11] S. Freed, Phys. Rev., **38**, 2122 (1931). [12] W. Prandtl und K. Scheiner., ZS. anorg. alg. Chem., **220**, 107 (1934). [13] J. Stark u. W. Steubing, Phys. ZS., **9**, 668 (1908).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume III (XII), № 3 (98)

PHYSIK

ÜBER DIE GRENZEMPFINDLICHKEIT EINES AUF DEM PRINZIP DES GASTHERMOMETERS BERUHENDEN RADIOMETERS

Von M. VEINGEROV (WEINGEROFF)

(Vorgelegt von S. I. Wawilow, Mitglied der Akademie, d.15. VI. 1936)

Im Staatlichen Optischen Institut in Leningrad ist ein Apparat zur Messung der Intensität kleiner auffallender Strahlungsmengen konstruiert worden, der die Wärmeausdehnung von Metallen benützt. In einer in der Physikalischen Zeitschrift der Sowjetunion publizierten Arbeit (1) wird die Grenzempfindlichkeit eines solchen Instrumentes berechnet unter der Voraussetzung, dass diese nur durch die Brownsche Bewegung bedingt ist. Es liegt nahe, die dort ausgeführten Überlegungen von der linearen Ausdehnung eines Metalles auf die Volumausdehnung eines Gases oder einer Flüssigkeit zu übertragen. Ohne auf die Konstruktion eines bestimmten Instrumentes einzugehen soll nun die minimale Strahlungsleistung berechnet werden, die unter der erwähnten Voraussetzung noch mit einer gegebenen Genauigkeit messbar ist.

Das Messinstrument besteht aus einem zylindrischen Gasbehälter, der auf einer Seite durch einen reibungslos beweglichen Kolben abgeschlossen wird, der gegen eine Feder arbeitet. Fällt auf die geschwärzten Wände des Zylinders Strahlung, so dehnt sich das Gas aus, hebt den Kolben und drückt die Feder zusammen. Aus der neuen Lage des Kolbens lässt es sich auf die einfallende Intensität schliessen. Die Grenze für die Genauigkeit, mit der die Lage des Kolbens bestimmt werden kann, ist durch die Zitterbewegung bedingt, die er infolge der Stösse der auf ihn auftreffenden, thermisch bewegten Gasmoleküle ausführt. Wir wollen unter der Annahme, dass wir mit Hilfsmitteln arbeiten, die diese Grenze praktisch erreichen liessen, berechnen, welche Temperaturerhöhung ΔT wir mit einer bestimmten, vorgegebenen Genauigkeit noch messen können. Die Messgenauigkeit wird durch den Faktor n bestimmt, der angibt, wievielmal die zu messende potentielle Energie U grösser ist als die potentielle Energie eines Freiheitsgrades, $\frac{1}{2}\,kT$. (Einer Messgenauigkeit von 1% entspricht $n = 100$.)

Die potentielle Energie des angehobenen Kolbens besteht aus zwei Summanden, der Arbeit der Ausdehnung des Gases und der Arbeit zur Spannung der Feder. Wenn die Feder vor Erwärmung des Gases nicht gespannt war, findet man durch eine elementare Rechnung auf Grund der Clapeyronschen Formel

$$U = p\,\frac{R}{gh_0 + p}\,\Delta T + g\,\frac{R^2}{(gh_0 + p)^2}\,\Delta T^2, \qquad (1)$$

wobei p der Druck des Gases vor Erwärmung, R die Gaskonstante für die

gegebene Gasmenge, h_0 der Abstand des Kolbens vom Boden des Zylinders vor Erwärmung, ΔT die als klein angenommene Temperaturerhöhung des Gases und g die rücktreibende Kraft der Feder sind. Im stationären Zustand muss die zugeführte Energie εW gleich der abströmenden Energie $A\Delta T$ sein, wobei ε — den Absorptionskoeffizienten, W — den auffallenden Lichtstrom in erg/sec., A — eine Konstate, in die die Daten der Wärmeleitung und -strahlung eingehen. Die Temperatur des Gases sei gleich der der Wände des Zylinders. Mit Hilfe der Beziehungen:

$$U = \frac{nKT}{2} = p\frac{R}{gh_0 + p}\Delta T + g\frac{R^2}{(gh_0 + p)^2}\Delta T^2, \quad \varepsilon W = A\Delta T, \tag{2}$$

erhalten wir die klienste mit der Genauigkeit $1/n$ noch messbare Energie $W_{\min}$. Wir denken uns nun das System Kolben — Feder durch eine äusserst dünne (ca. $^1/_{100}$ mm dicke) Membran ersetzt und wenden auf diesen Fall unsere Formel an. Das 2. Glied von (1) kann gegen das erste vernachlässigt werden. Dann wird

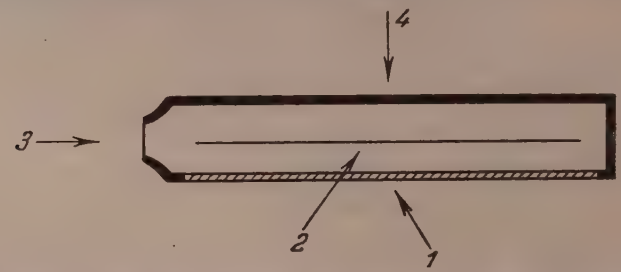
$$U = R\Delta T.$$

Andererseits ist

woraus $$R\Delta T = \frac{nKT}{2},$$

folgt. $$\Delta T = \frac{nKT}{2R} \tag{3}$$

Praktisch wird man nicht den ganzen Zylinder erwärmen, sondern etwa die in der Figur skizzierte Anordnung wählen, in der *1* ein durchlässiges



Fenster, *2* eine einige Mykron dicke, geschwärzte, alle auffallende Strahlung absorbierende Platte, *3* die Membran bedeuten. Um die Trägheit des Instrumentes möglichst niedrig zu halten, wird man die Auffangplatte möglichst klein wählen und die Strahlung durch einen Hohlspiegel auf diese konzentrieren. Die (durch Konvektion) dem Gas mitgeteilte Wärmeenergie wird zu $^2/_5$ in äussre Arbeit verwandelt. Um die Durchbiegung der Membran zu vergrössern, kann man ferner den Druck (zu beiden Seiten der Membran) verringern. Hierüber soll ausführlicher an anderer Stelle berichtet werden. Der Einfachheit halber nehmen wir ein lineares Temperaturgefälle zwischen der erwärmten Platte und dem Fenster einerseits, der Platte und dem Boden anderseits an. Dies ist dann erlaubt, wenn der Durchmesser der Platte gross ist gegen deren Abstand von Fenster bezw. Boden. Bei als unendlich gross angenommener Wärmekapazität der Wände des Zylinders ergibt eine einfache Rechnung für die Arbeit bei Ausdehnung des Gases $\frac{R\Delta T}{2}$.

Aus $\varepsilon W = A\Delta T$ ergibt sich dann

$$\varepsilon W_{\min} = 4\sigma T^3\,\varepsilon S\Delta T + m\Delta T S,$$

ε—bedeutet hier das Absorptionsvermögen, σ—die Strahlungskonstante, m—einen von der Wärmeleitfähigkeit des Gases und der geometrischen Konfiguration abhängigen Faktor, S—die oberfläche der Platte. Setzen wir in die vorstehende Gleichung ΔT aus (3) ein, so finden wir

$$W_{\min} = 4\sigma T^3 S \frac{nKT}{2R} + m \frac{nKT}{2R\varepsilon} S. \qquad (4)$$

Um die sich praktisch ergebende Grössenordnung von $W_{\min}$, das sich mit einem Fehler von 1% noch messen lässt, zu finden, setzen wir das Volumen gleich 5 cm³, den Abstand zwischen Wand und Fenster gleich 1 cm und nehmen den Druck des Füllgases gleich einer Atmosphäre an. Es ergibt sich dann für $W_{\min}$ ein Wert von $3 \cdot 10^{-19}$ W. Die Trägheit eines solchen Gasthermometers wird nicht viel grösser sein ais die eines Flächenthermoelementes in Luft. Würde man neben der Wärmeleitung auch eine eventuelle Konvektion berücksichtigen, so erhielte man für die Arbeit bei Ausdehnung des Gases einen kleineren Wert als $\frac{R\Delta T}{2}$. Da es uns indessen nur auf die Abschätzung von Grössenordnungen ankommt, können wir diesen Punkt ausser Acht lassen. Vergleicht man die gefundene Grenzempfindlickeit mit dem entsprechenden Wert für alle anderen bis jetzt bekannten Strahlungsanzeiger, so sieht man, dass das Gasthermometer um viele Grössenordnungen (ca. 10^{10}) empfindlicher sein muss. Die Ursache hierfür liegt in der grossen Verschiedenheit des thermodynamischen Nutzeffektes: dieser bestimmt nämlich den Wert der unmittelbar messbaren Energie (z. B. der potentiellen Energie des tordierten Galvanometerfadens bei Verwendung eines Thermoelementes). Fasst man das Thermoelement als Wärmekraftmaschine auf und identifiziert die warme und die kalte Lötstelle respektive mit dem warmen und dem kalten Behälter, so sieht man ein, dass der Nutzeffekt für kleine Energien sehr klein sein muss, weil er ΔT proportional ist. Für $\Delta T = 10^{-4}$ (eine bei kleinen Strahlungsintensitäten praktisch vorkommende Temperaturdifferenz) ergibt sich beispielsweise ein Nutzeffekt von $3 \cdot 10^{-7}$. Beim Gasthermometer hingegen wird der Nutzeffekt für die Verwandlung der Strahlungsenergie in unmittelbar messbare potentielle Energie gross: er ist nämlich gleich dem Verhältnis der Arbeit, die bei der Ausdehnung des Gases geleistet wurde, zu der gesamten investieretn Energie. Für ein zweiatomiges Gas ist dieses Verhältnis unabhängig von der Temperatur und stets gleich 0.3.

Es sei bemerkt, dass diese Betrachtungen ohne weiteres auch dür Flüssigkeitsthermometer anwendbar sind. Auch hier ergibt sich theoretisch eine hohe Empfindlichkeit, denn $\frac{C_p - C_v}{C_v}$ ist gross und infolgedessen auch die für die Ausdehnung aufgewendete Arbeit. Praktisch indessen wird ein Flüssigkeitsthermometer kaum jemals zur Messung sehr kleiner Strahlungsenergien verwendet werden, denn einerseits ist der Absolutwert der Dilatation gering, anderseits ist die Wärmekapazität so hoch, dass sich eine ungeheuere Trägheit ergeben würde.

Die thermische Ausdehnung eines Gases ist für radiometrische Zwecke zum ersten Mal von Matheson [2] angewendet worden. Dieser untersuchte die Absorption ultraroter Strahlung in CO. Er liess die Strahlung in einem mit CO gefüllten Raum absorbieren: das Gas erwärmte sich, dehnte sich aus und verschob dabei einen Flüssigkeitstropfen in einer Kapillare. Die minimal messbare Verschiebung des Tropfens entsprach dabei einer Temperaturerhöhung um ca. 10^{-5}. Die Empfindlickeit dieses Thermometers kann nicht sehr gross sein, denn—wie Matheson selbst schreibt,—sind die kapillaren Kräfte bedeutend grösser als die durch die Ausdehnung des Gases übertragene Kraft.

Wegen der Abhängigkeit der kapillaren Kräfte vom Durchmesser der Kapillare werden kleine Unregelmässigkeiten in dieser Fehler ergeben. Ein solches Thermometer hat überdies eine ausgesprochene Selektivität, da es das Gas selbst ist, das die Strahlung absorbiert. Vor kurzem hat Hayes [3] einen Apparat beschrieben, der im Wesentlichen ein Gasthermometer darstellt. Hayes lässt langsam modulierte Wärmestrahlung in einem kleinen, z. T. mit ein lockeres Gefüge bildendem, verkohltem Pappus gefüllten Raum absorbieren, der auf einer Seite mit einer leichten Metallfolie abgeschlossen ist, die eine Platte eines Kondensators bildet. Bei Ausdehnung des Gases wird die Metallmembran deformiert und die dadurch hervorgerufene Kapazitätsänderung wird mit Hilfe einer Verstärkeranordnung gemessen. Ob zwar die optimalen Bedingungen für die Konstruktion eines solchen Gerätes nach den ausgefürten Gesichtspunkten nicht vollkommen realisiert sind, sieht man ein, dass die Empfindlichkeit des Instrumentes höher sein muss als die eines der gebräuchlichen Strahlungsanzeiger. Die elektrische Anordnung bei Hayes bzw. Hall wird der hohen theoretisch erreichbaren Empfindlichkeit des Gasthermometers allerdings bei weitem nicht gerecht.

Hayes gibt an, dass bei Auffall von 1 W, die Kapazität sich derart ändert, dass am Gitter der ersten Verstärkerröhre eine Spannungsänderung von 126 V auftritt. (Dabei wird aber leider der Fehler nicht angegeben).

Nun ist aber die kleinste Spannung, die wegen des Schrotteffektes durch eine Rohre noch verstärkt werden kann, 10^{-6}V (wobei die Messung schon sehr ungenau wird). Das entspräche bei seiner Anordnung einer Strahlungsleistung von 10^{-8} W. Dass ist aber gerade die Empfindlichkeitsgrenze eines Vakuumthermoelementes bei einer Messgenauigkeit von 1 %. Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass zwischen der Metallmembran und der festen Kondensatorplatte ein Wechselfeld liegt, so dass die Membran während der Messung, die mittels einer Brückenanordnung erfolgt, in Schwingungen gerät, deren Amplitude von der Grösse des Speisestromes der Brücke abhängt. Auch dieser Umstand wird die Messgenauigkeit beeinflussen.

Abteilung für Spektroskopie.
Optisches Institut. Leningrad.

Eingegangen
d. 15. VI. 1936

ZITIERTE LITERATUR

[1] M. Weingeroff, Im Erscheinen. [2] Lorne A. Matheson, Phys. Rev., **40**, 813 (1932). [3] H. V. Hayes, Rev. Sc. Instr., 7, 202 (1936). W. M. Hall, Rev. Sc. Instr., 7, 205 (1936).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume III (XII), № 3 (98)

PHYSICAL CHEMISTRY

KINETICS OF SELECTIVE WETTING AND SURFACE REACTIONS ON METALS IN PRESENCE OF ELECTROLYTES. I

By D. MIRLIS and P. REHBINDER, Corresponding Member of the Academy

The object of the investigation reported in this communication was the study of the kinetics of surface chemical and electrochemical reactions on metals; the method adopted being that of measuring the contact angle under the conditions of selective wetting. This question presents special interest associated with the further development of the study of the corrosion of metals, especially in the light of the concepts, advanced by W. A. Kistiakowsky (1) and his school, relative to the oxide films on metals surfaces, and in particular in connection with his studies on the corrosion of iron under a drop of an aqueous electrolyte solution in a hydrocarbon medium. Our investigation is also connected with the general questions relating to dispergation of metals, wetting and flotation phenomena. So far as the wettability of metals is concerned, this study constituted a further development of the investigations of P. Rehbinder (2) and his co-workers devoted to the characterization of the molecular nature of surfaces by wettability and wetting hysteresis under various conditions (3).

The changes which the molecular nature of a metal surface, determined in terms of selective wetting, undergoes in the course of time, afford a new quantitative method of tracing the kinetics of the process of corrosion.

A. N. Frumkin and his school have published a number of papers (4) devoted to the investigation of electrocapillary phenomena associated with the wettability of metals in presence of electrolytes. The relation existing between the phenomena under consideration and the electrical properties of metal surfaces will be discussed in one of the forthcoming communications of the present series.

EXPERIMENTAL

The surface of metal plates (12 ×12 mm) was trimmed with a fine file which had prealably been cleaned, a separate file being used for each metal. The surface was next cleaned of all possible organic contaminations in very pure heated benzene, whereupon the plate was gently dipped in a horizontal position, by means of a platinum holder, into a plane-parallel vessel filled with benzene which was in equilibrium with the corresponding aqueous solution of an electrolyte. A drop of the aqueous phase (solution of electrolyte or pure water), about 3 mm in diameter, was placed on the metal immersed in benzene. This drop was projected in the usual way (2) to a screen with 7-to 10-fold magnification, whereupon the image of the drop was photographed at the successive stages of the contact with metal. The contact angles θ_{12} of wetting, $B_{12} = \cos \theta_{12}$ (2), were measured on the photograph of the drop contour. The reproducibility of the results was fairly good.

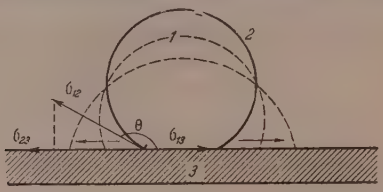
These investigations were carried out for zinc, iron («Armco» from «Sierpi Molot» Works, Moskow), aluminium (from Kahlbaum) as well as a number of other metals the investigation of which will be discussed in the forthcoming communications.

The results obtained for the kinetics of wetting are given in Table 1 (p. 131).

The data obtained show that a drop of the aqueous phase placed on a metal surface previously immersed in benzene forms, at the early stages of observation, contact angles θ_{12} equal to: from 115 to 130°, *i. e.* the values of $B_{12} = \cos\theta_{12}$ lie within the limits of from 0.4 to —0.6 which corresponds to natural hydrophobe (oleophile) surface of metal which is free from any layer of disperse particles (of the metal itself or abrasive substance etc.) (²). It was also ascertained that the very thin oxide films which are always formed on the surface of metals exposed to air do not render the metal appreciably more hydrophile as had already been demonstrated in the studies of M. Lipetz and M. Rimskaja in P. Rehbinder's Laboratory (²).

In the course of time, as a result of the interaction of the metal with the electrolyte in the aqueous phase, there takes place a change in the molecular nature of the surface in the direction of the sharp hydrophilization of the latter, according as the products of corrosion are accumulated. The gradual spreading of the drop which is due to the above process reaches a limiting value ($\theta_{12} = 60°$ to 14° and $B_{12} = +0.4$ to 0.9), as the metal surface is covered with a sufficiently thick hydroxide layer.

The process of spreading of a drop of water due to the accumulation of corrosion products is diagrammatically represented in Fig. 1. As has been



shown in P. Rehbinder's Laboratory (²), metal surfaces are characterized by very high values of the hysteresis of wetting h, *i. e.* by the dependence of $B = \cos\theta$ on the o r d e r of wetting: $h = B_{21} - B_{12}$ is always positive and rises as high as 1—1.7. In our cases $B_{21} = \cos\theta_{21}$, *i. e.* the selective wettability, under the conditions of a benzene drop placed below the surface of the metal in an aqueous solution of an electrolyte, lies in the region of positive values (*e. g.* for Fe, $\theta_{21} = 39°$ and $B_{21} = 0.78$) and, naturally, undergoes no appreciable change in the process of corrosion, being utterly insensitive to hydrophilization of the surface.

As regards the values of $B_{12} = \cos\theta_{12}$, these are at first negative (for Fe, $\theta_{12} = 130°$ and $B_{12} = 0.64$), and then rapidly rise, while hysteresis, $h = B_{21} - B_{12}$, decreases with time.

At any moment τ, the spreading of a drop of water obeys, under the conditions of our experiments, the following equation:

$$B_{12} = f(\tau) = \frac{\beta(\tau) - \psi(\tau)}{\sigma_{12}} = B_e(\tau) - \frac{\psi(\tau)}{\sigma_{12}},$$

in which

$$B_e(\tau) = \frac{B(\tau)}{\sigma_{12}}, \text{ (where } \beta = \sigma_{23} - \sigma_{13})$$

is the equlibrium value of wettability, governed by Laplace-Neumanns second law, which may increase with time according as σ_{23} increases and σ_{13} decreases on hydrophilization of the metal (σ_{12} may be regarded as a constant, both liquid phases being in equilibrium). An important rôle is also played by the gradual decrease of the positive «hysteresis term»:

$$\psi(\tau) = \sigma_{12}(B_e - B_{12}) > 0$$

Table 1

Time in min.	Zn-3 per cent aq. solut. of NaCl - benzene		Time in min	Zn - water - benzene		Fe - water - benzene		Fe - 3 per cent aq. solut. of NaCl - benzene		Al - water - benzene		Al - 3 per cent aq. solut. of NaCl - benzene	
τ	θ_{12}	B_{12}	τ	θ_{12}	B_{12}	θ_{12}	B_{12}	θ_{12}	B_{12}	θ_{12}	B_{12}	θ_{12}	B_{12}
0	138°	— 0.743	0	130°	— 0.643	115°	— 0.423	130°	— 0.643	107°	— 0.292	129°	— 0.629
1	97	— 0.122	1	118	— 0.469	109	— 0.326	117	— 0.454	—	—	—	—
2	91	— 0.017	3	109	— 0.326	109	— 0.326	113	— 0.391	98	— 0.139	109	— 0.325
3	72	+ 0.309	5	102	— 0.208	106	— 0.275	101	— 0.191	96	— 0.105	105	— 0.259
4	43	+ 0.682	9	102	— 0.208	90	— 0.000	91	— 0.017	93	— 0.052	102	— 0.208
5	27	+ 0.891	17	98	— 0.139	88	+ 0.087	67	+ 0.391	93	— 0.052	96	— 0.105
9	23	+ 0.920	34	98	— 0.139	81	+ 0.156	54	+ 0.588	92	— 0.035	89	+ 0.017
17	14	+ 0.970	64	98	— 0.139	78	+ 0.190	40	+ 0.766	92	— 0.035	82	+ 0.139
—	—	—	124	94	— 0.069	70	+ 0.342	37	+ 0.799	90	— 0.000	76	+ 0.242
—	—	—	199	94	— 0.069	67	+ 0.391	36	+ 0.809	89	+ 0.017	73	+ 0.292
—	—	—	279	—	—	—	—	—	—	84	+ 0.105	69	+ 0.358
—	—	—	319	94	— 0.069	—	—	—	—	81	+ 0.156	64	+ 0.438
—	—	—	409	94	— 0.069	64	+ 0.438	34	+ 0.829	80	+ 0.174	60	+ 0.500
—	—	—	24 hours	—	—	—	—	—	—	72	+ 0.309	54	+ 0.588

Note. The wettability of metals under the conditions corresponding to a drop of benzene in water or a drop of benzene in a 3 per cent aqueous solution of NaCl does not change with time, and $B_{21} > B_{12}$, B_{21} being positive, $\theta_{21} = 39°$.

which accompanies the hydrophilization of the surface in the process of the spreading of the drop (ϕ is regarded ([2]) as the force of friction acting in the plane of the plate along the perimeter normally to the latter).

In this way we have:

$$\frac{d\cos\theta_{12}}{d\tau_{12}} = \frac{1}{\sigma_{12}}\left[\frac{d\sigma_{23}}{d\tau} - \frac{d\sigma_{13}}{d\tau} - \frac{d\phi}{d\tau}\right] > 0,$$

since in the processes of gradual hydrophilization considered

$$\frac{d\sigma_{23}}{d\tau} > 0,\ \frac{d\sigma_{13}}{d\tau} < 0,\ \frac{d\phi}{d\tau} < 0.$$

In all the cases in which the aqueous phase is pure water, the hydrophilization of the surface, which manifests itself in the spreading of the drop, proceeds at a slower rate and in a far lesser degree than it does in presence of an electrolyte (3 per cent NaCl) in the aqueous phase.

The presence of an electrolyte renders the aqueous phase a more efficient corrosive aggressor; the velocity of corrosion of the metal (the rate of accumulation of corrosion products) appreciably increases, whilst the induction period preceding the disruption of the passivating oxide film is reduced as compared with that for pure water. This is particularly manifested in the case of a zinc surface. The wetting of zinc proceeds with greater velocity than it does for other metals, the maximum value, $B_{12} = +1$ or $\theta_{12} \approx 0$, being already reached within 17 minutes. This phenomenon is due to the insufficient strength and uniformity of the oxide film on the surface of zinc and the eventual inability of that film to inhibit the further development of corrosion.

Iron, aluminium and other metals whose surface is covered with a stronger oxide film ([5]) as compared with zinc, exhibit a considerably slower and less complete process of spreading of the aqueous phase (the electrolyte) and may be arranged in the following series: Zn>Fe>Al. Compared with other metals, aluminium is known to possess a somewhat longer induction period prior to corrosion. This phenomenon was also clearly reflected in the kinetics of the variation of the contact angle of a drop. The kinetics of the contact angle under the conditions of the selective wetting of metals may thus serve as a sensitive and, moreover, a quantitative criterion of the change in the nature of their surface in the process of corrosion.

As a matter of fact, the conditions of selective wetting correspond to a polyphase system in which the metal undergoes corrosion at the contact with an interface between an aqueous solution of an electrolyte and a non-polar organic liquid. In the studies of W. A. Kistiakowsky ([1]) on this question it is indicated that the formation of any phase boundaries results in the break in the equipotentiality of an iron surface, which promotes the disruption of the initial vitreous film existing on that surface and leads to the formation of rust.

The subsequent development of the study of the corrosion of metals under the conditions of polyphase contact is given in a paper by W. A. Kistiakowski's co-workers—A. Strelnikov and D. Mirlis ([6]).

Our investigations showed that the corrosion products spread on the metal surface along the perimeter of the drop, and, while migrating beyond the perimeter, pull, as it were, the latter behind themselves, thus, causing further spreading of the drop.

P. Rehbinder and his collaborators carried out a quantitative investigation of the highly sensitive changes in the wettability of solid surfaces, in

particular metals, under the action of surface-active substances (especially in connection with the questions of the theory of flotation).

Particular efficiency in this line was exhibited by the surface-active substances of the type of flotation collectors whose polar groups engage in surface chemical reactions with the metal atoms; this strenghtens the normal orientation of the hydrocarbon chains in an adsorption layer towards the surrounding media and produces particularly strong and stable hydrophobization (oleophilization) of the surface, corresponding to the high values of the angle of contact, Θ_{12}, tending to the upper limit (Θ_{12} representing as usual the angle of contact in the aqueous phase). It was shown by the present authors that the introduction into the benzene phase of small concentrations of fatty acids (*e. g.* oleic acid) produces, under the conditions of these experiments, an almost complete cessation of the spreading of the drop constituting the aqueous phase; in some cases even a kind of «collecting» action, *i. e.* further increase in Θ_{12}, was exerted on the drop under the action of a chemically fixed adsorption layer of oleic acid (Table 2). For example, in the case of technical iron Θ_{12} increased from 124° to 149°.

Table 2

Fe - 3 per cent aq. solut. of NaCl - 0.1 per cent oleic acid in benzene					Al - 3% per cent aq. solut. of NaCl - 0.1 per cent oleic acid in benzene	
Time in min.	Technical iron		«Armko» iron		Aluminium (Kahlbaum)	
τ	θ_{12}	B_{12}	θ_{12}	B_{12}	θ_{12}	B_{12}
0	124	— 0.559	138	— 0.743	149	— 0.857
3	124	— 0.559	138	— 0.743	149	— 0.857
5	124	— 0.559	138	— 0.743	149	— 0.857
9	124	— 0.559	138	— 0.743	149	— 0.857
17	129	— 0.629	138	— 0.743	149	— 0.857
34	145	— 0.829	138	— 0.743	149	— 0.857
64	149	— 0.857	138	— 0.743	149	— 0.857
124	149	— 0.857	138	— 0.743	151	— 0.874
199	149	— 0.857	138	— 0.743	151	— 0.874
279	149	— 0.857	138	— 0.743	151	— 0.874
24 h.	149	— 0.857	106	— 0.276	121	— 0.540

It should also be taken into account that a fatty acid may react along the wetting perimeter with the hydroxide formed by the metal in the aqueous phase with the ultimate formation of a respective fatty acid salt of iron, zinc etc.

In conclusion the authors wish to express their profound gratitude to W. A. Kistiakowsky, Member of the Academy of Sciences of USSR, Director of the Colloid-Electrochemical Institute, for his kind attention paid to the authors' investigations.

Conclusions

1. It has been established that the rate of change in the contact angle characterizing the selective wetting of metals, which occurs in the process of the spreading of a drop of water or of an aqueous solution of an electrolyte over the metal surface immersed in benzene, is connected with the hydrophilization of the metal surface produced by the products of corrosion accumulated near the wetting perimeter.

2. The kinetics of the spreading of a drop of an aqueous solution on a metal surface in a hydrocarbon medium have been investigated by observing the variation of wettability, $B_{12}=\cos\Theta_{12}$, with the time of contact. This affords

a convenient method of studying the change in the molecular nature of a metal surface, *e. g.* under the action of corrosion.

3. Upon introducing into a non-polar hydrocarbon phase (benzene) some surface-active substance which is chemically fixed in an adsorption layer on metal (fatty acids), the initial value of the contact angle of a drop, corresponding to the natural hydrophobe metal, remains almost constant, or may even show a slight tendency to rise with time, particularly, in the case of a possible reaction of a fatty acid with the corrosion products (*e. g.* on iron).

Colloidal-Electrochemical Institute.
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
3. VI. 1936.

REFERENCES

[1] Акад. В. А. Кистяковский, Труды Июньской сессии Академии Наук СССР (1932). [2] П. А. Ребиндер, Журнал физ. хим., **1**, 4—5, 555 (1930); П. А. Ребиндер, М. Е. Липец, М. М. Римская, А. Б. Таубман, Сборник трудов по физико-химии флотационных процессов, М. (1933). [3] Сборник трудов под научным руководством П. А. Ребиндера, М. (1936). [4] Акад. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, III, вып. 5—6 (1932); V, вып. 2—3 (1934). [5] Акад. В. А. Кистяковский, Изв. СПБ. политехн. ин-та, X, 463; XI, 155 (1909). Сообщ. о научно-технических работах в Республике, вып. XIV, 193 (1928). [6] А. Н. Стрельников и Д. И. Мирлис, ИМЕН, 10 (1934).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume III (XII), № 3 (98)

CHIMIE

SUR LES VARIATIONS DU POIDS ATOMIQUE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES SUR LA TERRE

Par W. I. VERNADSKY, de l'Académie

1. La découverte de la composition atomique complexe du mélange isotopique de la majorité (il se peut de tous) des élements chimiques posa le nouveau problème des variations du poids atomique des éléments chimiques, considéré depuis la moitié du XIX s. et jusqu'à l'heure actuelle comme constante principale et invariable de la chimie. L'effort presque séculaire des chimistes de préciser autant que possible la détermination du poids atomique et d'obtenir sa définition numérique la plus exacte, considérée comme invariable, embrasse toute la chimie à partir du milieu du XIX s. et pénètre infailliblement toute la mentalité des chimistes. Une organisation internationale fut créée pour contrôler les résultats obtenus.

L'importance de la découverte des mélanges isotopiques, de l'inhomogénéité du poids atomique d'un même élément chimique est donc évidente.

Il faut cependant tenir compte du long travail passé qui indiquait clairement que dans une majorité écrasante de cas les chimistes n'avaient pas observé—sauf dans celui du plomb radiogène—d'écarts de l'élément chimique de la constante du poids atomique (avec la précision jusqu'à 0.0*n* p. 100 du poids).

2. Cette déduction empirique fut confirmée par tout le nouveau travail suscité par la découverte de la composition complexe du poids atomique. Pratiquement il était possible d'admettre pour le travail chimique courant, dans une majorité écrasanté de cas, que le poids atomique était constant (avec l'approximation jusqu'à 0.0*n* p. 100).

Mais il est théoriquement évident que cette découverte a posé de nouveaux problèmes et que le poid atomique ne peut pas être une constante, mais doit varier dans des limites déterminées pour chaque élément.

Cette variation dans la majorité de cas se produit en dehors des limites d'exactitude des déterminations chimiques des poids atomiques. Un nouveau problème surgit par suite. Pourquoi ces variations sont-elles si peu considérables? Ce phénomène est-il réel? Ne nous échappe-t-il pas par suite du choix spécifique des échantillons?

Il est caractéristique que cette règle subsiste pour les météorites également, pour les éléments chimiques suivants: Cl, Fe, Ni, Mg, Si. Comme l'ori-

gine terrestre des météorites (peut-être très complexe) n'est pas exclue et comme il est très probable qu'ils appartiennent au système solaire, il est possible d'admettre que ce phénomène—la constance dans les limites indiquées des poids atomiques des éléments chimiques est caractéristique de la chimie terrestre, peut-être de la chimie des processus du système solaire.

Il n'existe pour le moment aucune explication précise de ce phénomène. J. J. Thomson, qui le premier y fit attention, attira pour son explication la longue durée de temps, qui s'était écoulé depuis son commencement présumé.

J. J. Thomson se représentait que dans la longue marche des temps géologiques chaque élément chimique de notre planète passait au cours de ses migrations l'eau océanique, où se manifestaient les forces chimiques seules et où les isotopes donnaient des mélanges isotopiques identiques qui répondaient à l'abondance relative des isotopes du même élément chimique.

Mais c'était une conjecture non établie scientifiquement, dans la réalité géologique peu probable. Il est difficile de s'imaginer que toute la matière terrestre, la matière des roches massives de toute l'écorce terrestre, par exemple, ait passé par les solutions aqueuses océaniques. La constance des mélanges isotopiques devient encore plus douteuse si nous tenons compte du fait que tous les éléments passent non seulement par les eaux de la biosphère (océan), mais également par celle des eaux des enveloppes profondes terrestres—eaux métamorphiques et aux minérales ascendantes, dont la composition et la genèse sont tout différentes et non moins importantes quantitativement que celles de l'océan (1).

Ce phénomène rappelle la structure curieuse la plus générale de la matière terrestre (et cosmique),—l'éxistance en celles-ci de tous ou de presque tous les éléments chimiques à l'état dispersé sous forme d'atomes (microéléments), tandis qu' un petit nombre d'éléments y prédominent en poids. C'est le fait spécifique que j'ai nommé en 1909 mélange microcosmique (1). Le nombre de composants dans le mélange isotopique de l'atome moyen de l'élément chimique est très limité, il y règne nettement un composant seul (isotope dominant).

Il sera plus sûr de rassembler des faits, d'aborder systématiquement l'étude quantitative des écarts réels des poids atomiques des éléments chimiques, sans faire des conjectures, étudier toutes les différentes paragenèses possibles des produits terrestres en relation avec le poids atomique de leurs éléments chimiques.

3. Ce travail n'a jamais été fait systématiquement. Mais nous pouvons déjà aujourd'hui discerner trois grands processus terrestres dans lesquels se produit selon des lois déterminées le changement du poids atomique qui de temps en temps dépasse nettement l'écart $\pm 0.0n$ p. 100 du poids. C'est

1) le changement radioactif des atomes;

2) le changement des mélanges isotopiques, c'est-à-dire le changement du poids atomique des éléments chimiques par les processus physico-chimiques pendant les migrations g é o c h i m i q u e s des éléments chimiques;

3) le changement des mélanges isotopiques (du poids atomique) dans le cours des processus biochimiques, dans la matière vivante de la biosphère—c h a n g e m e n t b i o g é o c h i m i q u e.

Nous savons que la propriété fondamentale des isotopes est l' i d e n t i t é d e l e u r s p r o p r i é t é s c h i m i q u e s. Les atomes des isotopes peuvent s'ammasser par voie chimique dans l'élément chimique d'une matière quelconque, mais ne peuvent être chimiquement séparés.

4. Le mélange isotopique des éléments chimiques formé par la décomposition radioactive est le mieux étudié et établi: le nombre des différents isotopes correspond ici strictement à la marche du processus radioactif. Les isotopes se sont formés génétiquement de différents atomes en l'état de décomposition radioactive; ils se concentrent dans la matière terrestre dans tout minéral, par exemple d'uranium ou de thorium primaire, et s'y trouvent à l'état d'équilibre radioactif, dans des quantités qui répondent à leur durée. Dans les minéraux d'uranium jeunes (au dessous de 100 000—150 000 années) les rapports numériques entre les isotopes des atomes secondaires dispersés et liés génétiquement à l'uranium sont différents.

Le fait le plus important est l'existence des minéraux du plomb secondaire d'origine thorique ou uranique. Ile se distinguent des minéraux du plomb ordinaire (207. 2); le poids atomique de ces plombs est autre: il est voisin de 206 pour le plomb uranique et de 208 pour le plomb thorique. Pour le plomb uranique—c'est un grand processus terrestre. Nous connaissons de grandes agglomérations de minéraux de plomb secondaire qui forment parfois des minerais de plomb. Il existe beaucoup de minéraux de plomb secondaire uranique—uranosilicates (skladovskite, kasolite, soddite), uranates (curite), sulfides (galenite), uranophosphates (renardite, devindite, dumontite) et évidemment beaucoup d'autres encore inconnus. Les minéralogistes commencent aujourd'hui à distinguer ces minéraux de différents plombs des minéreaux de plomb ordinaire en mettant avant leur nom la lettre U; par exemple, U-galenite (?), U-curite etc. Nous sommes ici seulement au début de l'étude approfondie des processus chimiques au point de vue de la variabilité du poids atomique des plombs.

L'existence de ces écarts du poids atomique ordinaire n'offre aucun doute, ils sont déterminés quantitativement et sont constants dans les conditions terrestres, ils se maintiennent des milliards et des centaines de millions d'années de façon continue et sans changement pour les atomes données*.

5. Un tout autre type de variations du poids atomique des éléments chimiques est celui produit par les processus géochimiques, liés aux phénomènes physico-chimiques et physiques, phénomènes dans lesquels l'affinité chimique ne dissimule pas les manifestations des phénomènes physiques.

On réussit ainsi de dégager dans le laboratoire certains isotopes des composés gaseux ou bien d'enrichir quelques-uns des composants isotopiques, par exemple par la distillation ou dans les champs électromagnétiques. Cela a été fait pour Hg, Ne, H, O etc.

Au point de vue géochimique on devrait s'attendre à une manifestation nette des cette espèce de processus, mais les données manquent; malheureusement une étude systématique dirigé dans ce sens fait défaut. Il n'est guère probable que la notion courante de la rareté des écarts très nets du poids atomique ordinaire de cette espèce dans les processus terrestres soit correcte.

L'étude systématique du poids atomique des éléments chimiques en relation avec leur paragenèse terrestre n'a jamais été faite. Les considérations géographiques et géologiques et non géophysiques et géochimiques prédominaient.

Il existe cependant quelques déterminations du poids atomique, où les écarts du moyen ne peuvent être expliqués par des erreurs.

---

* C'est un fait qui contredit la conjecture de J. J. Thomson

Deux cas doivent déjà maintenant être pris en considération. Premièrement, le poids atomique du chlore, déterminé par I. Curie (I. Joliot-Curie) de la halite (NaCl) [de Dar-Ouara Sahara (3)] (poids atomique 35.60), et celui du plomb de cotunite ($PbCl_2$) du Vésuve d'origine fumerollienne, déterminé par A. Piutti et D. Migliacci (4) (poids atomique du plomb 207.05 au lieu de 207.22).

J'ai discuté cette question en 1932 et je n'y reviendrai pas ici (5).

L'étude systématique du poids atomique des éléments chimiques en rapport avec la paragenèse des minéraux dans la composition desquels ils entrent, doit être reprise énergiquement.

Les phénomènes de cette espèce doivent exister bien plus souvent et bien plus nettement que nous l'observons aujourd'hui, car les champs thermodynamiques et chimiques des réactions physico-chimiques terrestres sont d'une puissance énorme, incomparable à celle de nos laboratoires.

6. Un autre phénomène, sur la possibilité duquel j'avais attiré l'attention déjà en 1926 (6) et qui peut être considéré comme établi par la découverte de l'hydrogène lourd (le deutérium), surtout par la constatation de l'action différente de l'eau lourde, D_2O, dans les processus vitaux par le Prof. Lewis (1932) et d'autres, a une non moindre importance. Il me semble que les travaux récents de A. K. Brewer prouvent le même phénomène pour les atomes du potassium: les tentatives antérieures d'établir ce fait (1931—1932) par des déterminations chimiques du poids atomique furent infructueuses: la méthode n'était pas suffissamment sensible. A. K. Brewer prouva, à l'aide du mass-spectroscope du type Dempster, que le rapport entre les nombres des isotopes K^{39} et K^{41} dans la cendre des plantes changeait pour différentes plantes et leurs parties.

La relation de K^{39}/K^{41} correspondrait ordinairement pour le potassium selon lui à 14.25 (7). Il trouva que ce nombre variait pour différents minéraux, roches et produits techniques entre 14.11 ± 0.03 et 14.6 ± 0.05, et pour les cendres des plantes et quelques produits techniques végétaux entre 12.63 ± 0.20 et 14.32 ± 0.02 (8).

Les mesures paraissent précises, mais le choix des échantillons au point de vue de leur interêt scientifique et de la précision de la détermination de leur origine ne peut satisfaire ni le géologue, ni le biologue, ni le géochimiste.

Quoiqu'il en soit, le fait de la variation du poids atomique du potassium sous l'action des processus biochimiques paraît certain et suscite un grand nombre de différentes questions, relatives à ce que non seulement il se produit une augmentation d'atome K^{41} radioactifs par comparaison à K^{39} mais une réduction de ces atomes. Il y a des cas où aucun grand changement ne fut observé. Pour les algues marines le «kelp», c'est-à-dire le mélange de genres et d'espèces des algues de l'océan Pacifique qu'on emploie dans les États Unis pour la préparation des sels du potassium (probablement *Macrocystis* ou autres algues gigantesques, riches en potassium)—concentrations de K^{39}: K^{41} varient depuis 12.63 (après la lixiviation du kelp naturel par de l'eau distillée bouillante) jusqu'à 13.67 (kelp naturel); KCl tiré du kelp donne 13.54. On trouve d'autres données dans les publications de A. K. Brewer.

L'importance des atomes K^{41} pour la vie des plantes et la vie en général devient très probable après les expériences de Brewer. Cependant le fait paraît complexe. Il convient de tenir compte de ce que les algues «kelp» (*Macrocystis*, *Nereocystis* etc.) sont des organismes riches en potassium, qui contiennent jusqu'à 2 p. 100 de potassium en poids de l'organisme vivant (de 85.4—92.8 p. 100 H_2O) (9).

Les observations de Brewer nous permettent de constater les variations du poids atomique du potassium non seulement dans la nature vivante mais dans les corps de la nature brute de la biosphère—pour le potassium extrait de la roche effusive, la wyomingite («a small crystal broken from a large block of lava», c'est-à-dire nonla wyomingite elle-même, mais un de ses minéraux quelconques, probablement la calcite), les atomes K^{41} en partie manquent K^{41}:K^{39} est 14.6 ± 0.03, pour la poussière du ciment (sic!) K^{39}:K^{41} est 14.32 ± 0.03) et pour $K_2O.Al_2O_3.2SiO_2$ (produit synthétique du nitrate commercial) K^{39} : K^{41} est 14.32 ± 0.03. A. Brewer explique l'augmentation de K^{39} de la calcite de la wyomingite par sa plus grande solubilité en comparaison de K^{41}. Il est évidemment nécessaire d'étudier ce phénomène avec le plus grand soin sur des échantillons dont le choix doit être fait par les géochimistes et les biologues.

7. Le problème posé par moi il y a maintenant 10 ans reçoit ainsi une solution positive. En 1932 V. G. Chlopin et M. A. Pasvig-Chlopin après avoir constaté que le poids atomique du potassium dégagé par M. A. Pasvig-Chlopin dans l'Institut du Radium à Léningrad répondait au poids atomique normal, indiquèrent correctement que «les expériences faites iusqu'à présent ne permettent pas de considérer l'hypothèse de W. Vernadsky comme refutée» [10]. Le travail de A. Brewer a prouvé ce fait. Il importe de diriger maintenant le travail systématique dans le nouveau domaine des phénomènes vitaux avec des méthodes de précision suffisante.

Un champ immense de recherches d'une importance scientifique et appliquée énorme s'ouvre devant nous. Il y a plus de travail que de travailleurs. Il n'est même guère possible d'en prévoir aujourd'hui les conséquences.

Manuscrit reçu
le 26. V. 1936.

LITTÉRATURE CITÉE

[1] В. Вернадский, Труды 12-го съезда русск. естествоиспыт. и врачей, M. (1909).—А. Ферсман, Геохимия, II, 55 (1934). [2] P. Kerr, Amer. Mineral., **20**, 443 (1935). [3] I. Curie, C. R., **172**, 1025—1026 (1921); cf. Curie, L'isotopie, 124 (1924). [4] A. Piutti e Migliacci, Atti. d. Acad. d. Lincei (2), **32**, 470 (1923). [5] W. Vernadsky, ZS. f. Elektrochemie, **38**, 519 (1932). [6] W. Vernadsky, C. R. Acad. Sci. URSS, 215 (1926); C. R., **192**, 371 (1931); Chemical News, **142**, 35 (1931). [7] A. K. Brewer, Phys. Review (1935). [8] A. K. Brewer, Journ of Amer. Chem., **58**, 365, 368 (1936). [9] А. Виноградов, Труды Биогеохим. лабор., **3**, 102, 118 (1935). [10] V. Chlopin et Pasvig-Chlopin, Bull. Soc. Chim. de Paris, **51**, 1230 (1932).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume III (XII), № 3 (98)

CHEMIE

HEMMENDE AGENTIEN IN DER CHLORIERUNG VON ANTHRAZEN. EINFLUSS DER BESCHAFFENHEIT DES LÖSUNGSMITTELS AUF DEN ABLAUF DER REACTION

Von M. ILJINSKIJ, Ehrenmitglied der Akademie, und W. AFREMOV

Die Chlorierung von Anthrazen mit Sulfurylchlorid verläuft unter Bildung von 9, 10-Dichloranthrazen. Laut Literaturangaben werden 90g 95%-iges Anthrazen in 650 cm³ Tetrachlorkohlenstoff suspendiert. Nach Zugabe von 155 cm³ Sulfurylchlorid setzt die Reaktion schon in wenigen Minuten ein, das Anthrazen geht bald in eine gelb-orangefarbige Lösung über, aus welcher beim Stehen 9. 10-Dichloranthrazen auskristallisiert (1).

Diese Reaktion wurde von uns zur Chlorierung der Kusnetzk- und der Donetz-Anthrazene angewandt. Im voraus bis zu 40—45% Reingehalt angereicherten Anthrazene wurden zwecks Entfernung des Karbazols einer nachfolgenden Reinigung durch Kalischmelze unterworfen.

Die auf solche Weise gereinigten Produkte mit 93—95% Anthrazengehalt, bei 2% Karbazol, wurden unter oben angegebenen Bedingungen mit Sulfurylchlorid behandelt. Während das Kusnetzk-Anthrazen sich leicht und normal chlorieren lässt unter Bildung eines Produkts mit Schmpt. bei 208—209° (der Schmpt. des 9, 10-Dichloranthrazens liegt bei 209°) und mit 96% der theoretischen Ausbeute, bleibt das Donetz-Anthrazen unverändert. Wenn man den Tetrachlorkohlenstoff durch Xylol ersetzt, reagiert das Kusnetzk-Anthrazen etwas schwieriger (Schmpt. des Produkts 208—209°, Ausbeute 91% der theoretischen).

Auch das Donetz-Anthrazen reagiert normal obwohl etwas langsamer bei Anwendung von Xylol (Schmpt. des Productes 207—209°. Ausbeute 80% der theoretischen). Wir beobachten hier ein typisches Beispiel des Einflusses, welchen die Beschaffenheit des Lösungsmittels auf den Ablauf der Reaktion ausübt*.

Zwecks Untersuchung des Verhaltens der reinen Antharzene gegen Sulphurylchlorid wurde sowohl Kusnetzk-, als auch Donetz-Anthrazen von 93—95% Reingehalt einer weiteren Reinigung unterzogen: a) ein-, zwei- bis dreimaliges Umkristallisieren aus Xylol und Alkohol, b) Destillation mit überhitztem Wasserdampf mit nachfolgendem Umkristallisieren. Die erhaltenen Produkte, obwohl sie der Analyse und dem Schmpt. (217°) nach rein wa-

---

[1] Über den Einfluss des Lösungsmittels beim Bromieren des Anthrazens siehe Karl Lauer u. Ryohei Oda, **69**, 141 (1936).

ren, unterschieden sich doch merklich voneinander. Das reine Kusnetzk-Anthrazen wies normale Fluoreszenz auf, das Donetz-Antharzen von gelblichem Farbenton fluoreszierte nicht. Entsprechend den weniger gereinigten Produkten verhielten sich diese Anthrazene auch gegen Sulphurylchlorid verschieden. Die Chlorierung des reinen Kusnetzk-Anthrazens verlief normal sowohl in Tetrachlorkohlenstoff als auch in Xylol; das reine Donetz-Anthrazen blieb in Tetrachlorkohlenstoff unverändert, während es in Xylollösung reagierte. Einer Oxidation zu Anthrachinon gegenüber verhielten sich sowohl Kusnetzk- als auch Donetz-Anthrazen normal.

Hieraus folgt, dass minimale Mengen fremder Substanz (oder Substanzen) unter gewissen Umständen beim Chlorierungsprozesse des Anthrazens die Rolle von Antikatalysatoren spielen können.

Zur Klarlegung der eben erörterten verwickelten Verhältnisse beabsichtigen wir im Laboratorium der Akademie der Wissenschaften eine Reihe von ergänzenden Untersuchungen anzustellen.

Klim Woroschiloffsches Forschungsinstitut
für Halbfabrikate und Farbstoffe.

Eingegangen
d. 7. V. 1936.

ZITIERTE LITERATUR

[1] Barnett, Cook, Grainger, J. Ch. Soc., London, **121** (1922).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume III (XII), № 3 (98)

BIOLOGY

EXPERIMENTS IN THE REVITALIZATION OF ORGANISMS FROM THE PERMANENTLY FROZEN SUBSOIL*

By P. KAPTEREV

(Communicated by V. I. Vernadskij, Member of the Academy, 10. V. 1936)

Organisms living in the region of the permanently frozen subsoil have to be especially well adapted to low temperatures and to cessation of life for long periods. Small rivers and ponds freeze there to the bottom, and depth of the permanently frozen layer is measured by tens of metres, so that all organisms that live through the winter must necessarily be adapted to the conservation of vitality at the negative temperatures of the environment. Thus, earth-worms and marmots winter in the ground there, and, in the pool and ponds, which freeze clear to the bottom, mollusks, the larvae of insects, crustaceans and even fishes. Often, in Skovorodino (in the Far Eastern Territory) during 1934—1936, we succeeded in reviving adult cyclops and mollusks (*Planorbis*) that had been frozen in the ice in shallow pools. Inasmuch as they were taken from ice thicknesses of 3 to 12 cm, the temperature to which they had been subjected must have fallen, on the coldest days, to—20°, probably, even lower. Daphniae in those places have a tendency to lay «winter» eggs during the whole warm period and, as observations on their cultures made in 1934 show, sometimes even in the absence of males. It is to be regretted that in experiments in anabiosis, the organisms adapted to severe climatic conditions have been scarcely at all utilized.

In these permanently frozen subsoil, peaty intermediate layers are sometimes encountered, having vegetable remains of an astonishing state of preservation. The question arose whether under such conditions, spores or eggs of those organisms that are specially adapted to prolonged endurance of the most unfavourable conditions might be preserved.

I undertook experiments along this line at the Skovorodino Station of the Amur Railroad, in the vally of the Great Never River (left tributary of the Amur) at 53° 58′; north latitude and 123°57′ east longitude, at a hight of 401 m above sea level. The thickness of the permanently frozen layer has not been definitely determined but it, apparently, is as much as 60 m; the deepest thawing (in September) is, in the valley, 2.5 m with slight variations in dependence on the meteorological conditions of the particular year and

[1] This subject will be treated in more detail in the Bulletin de l'Académie des Science de l'URSS, série biologique.

the nature of the earth surface (grass, snow, pool, etc.) at the given point. The average annual temperature of the air is —4°, with minima down to —49°. The temperatures of the subsoil did not fall, during 8 years observations, below —1.5° at a depth of 3.2 m. At a depth of 5 m the temperature varied from —0.6 to —1.0°.

Predominatingly, the subsoil are dusty, silty loams with a content of clayey particles of not greater than 16%, and with a negligible (2—3%) content of particles exceeding 1 mm. The subsoil are very wet, especially in the permanently frozen layer (below 2.5 m).

Samples containing vegetable remains or consisting simply of dark silt were taken on the grounds of the Station (except one). The last samples seemed of questionable value, since the presence in them of germs of any kind of organisms was hardly to be expected—and yet, they gave positive results. The first and principal sample was takem from a frozen side wall of a pit, the remaining three series of experiments (10 tests) were carried out on samples obtained by boring. In order to avoid contaminated material, the samples were taken from the centre of the slice after having cut away the edges that had been in contact with the borer. Jars and flasks were heeted in the thermostat at+110° for half an hour; distilled water was used. On one occasion, filtered water from a spring was used; the two samples placed in it gave the same results as those placed in distilled water. The jars were covered with glass lids; the flasks were stopped with cotton and kept under glassbells. Jars and flasks were examined by means of pipettes heated beforehand and for the first time only when a green noticeable to the eye had appeared on the water. Altogether four series of experiments were carried out and 11 samples taken from the subsoil. The material from all the experiments, partly living, partly preserved, was taken to Moscow in February, 1936, where it was studied by Prof. K. I. Meyer; as was to be expected, the forms proved to be modern, however, a complete determination of them has not yet been made.

On May, 1934, on sinking a pit (for experiments in warming the frozen subsoil with steam) in the meadow adjoining the station there was discovered in the side wall at a depth of 3.5 m, *i. e.* at a depth of 1 m in the permanently frozen layer, between the brownish layers of frozen loam, a darker layer of a thickness of not more than 10 cm, which contained blackened but not fully decomposed remains of grassy vegetation. Apparently, this was a vestige of a peaty pool. The frozen wall of the pit was cleaned with an axe at this place, and a piece of earth was cut off from this layer in a horizontal direction, and placed afterwards in a flask filled with distilled water. At this time, thawing of the subsoil had only just begun and had gone no further than 10 cm; the temperature of the subsoil on that day, according to a control well, was —1.0°. On May 23—that is after 15 days—the presence of various unicellular and filamentous algae in the jar was discovered, and somewhat later the presence of lower crustaceans from the *Cladocera*, namely *Chydorus sphaericus*, which multiplied rapidly. This jar was kept safe and taken to Moscow in February, 1936, along with samples preserved in May, 1935. In this jar, there proved to be algae, namely, of the green filamentous ones—*Stigeoclonium*, *Mougeotia*, *Oedodogonium*; of the desmids—*Closterium*, *Cosmarium*; of the blue-green algae—*Oscillatoria*, *Phormidium*, of the diatoms—*Navicula*, *Gomphonema*; there were also found protonemata and green stalks of moss from the family *Hypnaceae*. In the material from this jar preserved in May, 1935, there were discovered other blue-green algae—*Anabaena* and *Lyngbia*.

Here we have a complex of organisms of the peaty pool. In our subsequent work, we at no time succeeded in finding a layer with such rich vegetable remains.

The second series of experiments was conducted on two samples obtained by boring in the vicinity of the first pit on the 16th of July, 1935, in silty subsoil with scanty vegetable remains. At this time the ground thawed to a depth of 1 m, and the temperature of the frozen layer was about—1.0°. The first sample was taken, not from the permanently frozen layer, but from the layer lying immediately above it, at a depth of 2.10 m. The maximum temperature at a depth of 2 m, according to data obtained from the control wells, fluctuated during 8 years from +0.8 to +2.3°. Thus, although the subsoil was frozen at the time the test was taken, still, it thawed every year (for 3 months). After eight days, in the jar containing this sample, unicellular and filamentous algae made their appearance, which were identified in the preserved state as *Anabaena*, *Chroococcus*, *Ulothrix*, *Stigeoclonium*, *Chlamydomonas*, fungus hyphae.

At the same time, a sample taken at a depth of 2.75 m, that is, in the layer that does not thaw, gave an entirely different reviving flora, viz. *Botrydiopsis*, *Navicula*, *Nitschia*.

The complete dissimilarity between these two flora from layers lying so near each other and yet left unmingled by the process of boring shows that even samples obtained by boring command confidence.

The third series of experiments were on two samples from silty subsoil with negligible vegetable remains, obtained by boring on July 22, 1935, on the same location, when the ground had thawed to a depth of 1.5 m. In the first sample, taken at a depth of 2.75 m (at a temperature of —0.7°), quite an accumulation of green flakes of algae (not more precisely identified because of failure of preservation) were found on the bottom of the jar.

At the same time, the second sample, taken from a depth of 4.25 m, that is, 1.75 m deep in the permanently frozen layer, showed the first algae, similar to *Soraster*, which quickly dropped out of the floral complex. In the later preserved material, *Ulothrix* and *Conferva* were found.

The fourth series of experiments comprised six samples from dark slity subsoil without visible vegetable remains, obtained by borings on November 26, 1935. The ground was frozen, except for an intermediate layer about 20 cm thick, to a depth of 1.6 m. After a month, algae appeared in all the flasks, namely:

Debth 3.75 m (1.25 m deep in permanently frozen layer)	Jar A—*Stigeoclonium*, *Chlorococcum* Jar B—*Stigeoclonium*, *Chlorococcum*, *Bumilleria* (water filtered twice — not distilled)
Depth 4.0 m (1.5 m deep in permanently frozen layer)	Jar A—*Conferva*, *Ulothrix* Jar B—*Ulothrix* (water filtered twice — not distilled)
Depth 4.25 m (1.75 m deep in permanently frozen layer)	Jar A—*Ulothrix* (of the *subtilissima* type, *Oedogonium* (a few threads) Jar B—*Ulothrix*

Thus, all samples, at a depths varying from 2.10 to 4.25 m, gave as many as 20 genera of reviving algae, belonging to different groups, fungus hyphae, moss, and, still more remarkable, one species of lower crustaceans. All these organisms were adapted, partly to small ponds (especially to peaty ponds), partly they could live in the soil itself.

Of course, the possibility that these organisms might have been transferred from somewhere outside especially from the upper layers of the soil, might be suspected. It should be mentioned that the silty loams, predominating not only in the region of Skovorodino Station but generally in the Far Eastern Territory, possess even in the thawed condition, very small filtering capacity, as has been established by a series of experiments at the Skovorodino Station. But still more important is the fact that the permanently frozen soil is practically impermeable to water, and for that reason the possibility of the carrying of any spores of microorganisms whatever to a depth of 3 to 4 m is excluded. Infection from the air, from water, vessels, or pipette in spite of all the precautions taken, is very improbalbe. As many years experience has shown, such infection expresses itself ordinarily in a single species of microorganisms. The same may be said regarding the possibility of infection from the process of boring. It could not happen that a whole complex of organisms, and moreover v a r i o u s a t v a r i o u s d e p t h s should have been carried in from outside. The first experiment, in which 12 genera of various algae, moss and crustaceans came to life, is still more convincing in this respect. Such a complex could not get into the jar by any accidental means. Finally, the repeated positive results of the experiments prove the same thing.

Consequently, we may well believe that we have, in very fact, to do with organisms come to life out of the permanently frozen subsoil. The lack of any geological investigation of the locality makes the dating of the layers from which the samples were taken extremely difficult.

The layer of soil proper, coloured by humus, does not exceed 50 cm in this place. It is known that 20 years ago, in this valley, great larches were growing, the stumps of which are still preserved in places. The age of the larches reached from 150 to 200 years. Consequently, it is most probable that the age ofthe layers whence the samples were taken should be reckoned not in hundreds but in thousands of years—possibly from 1 to 3 thousand years.

It is imperative that these experiments be continued and developed on the basis of improved methods and especially with samples taken from the deeper layers. It is possible that, there, forms of organisms will be found which are ancestors of modern forms. The Academy of Sciences has already determined on such experiments in various regions of the permanently frozen subsoil.

Komtee for Investigating Permanently
Frozen Subsoil.
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
10 V. 1936.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume III (XII), № 3 (98)

PLANT PHYSIOLOGY

THE DIVERSITY OF COMPOSITION OF ESSENTIAL OILS IN CERTAIN SPECIES OF THE TRANS-CAUCASUS THYME

By N. L. GURVIČ

(Communicated by A. A. Richter, Member of the Academy, 8. III. 1936)

During the expedition to the Abrakunis region of the Nakhichevan SSR in 1933, among the usual bushes of *Thymus Kotschyanus* Boiss. et Hohen I discovered certain specimens of the same species with a lemon odour. In the summers of 1934 and 1935 I studied the thymes of Trans-Caucasia in three regions, viz., *Thymus Kotschyanus* Boiss. et Hohen from Shakhbuz (Nakhichevan SSR), *Thymus armeniacus* Des. Schostr. et Klock from Stepanovan (Armenia) and *Thymus Transcaucasicus* Ronn. from Ghil region (Azerbaidjan).

Although these three species differ considerably from each other and grow under different conditions, they are all characterized by a diversity of the odours of individual bushes. I have not succeeded in establishing either any morphological differences between individual bushes or any difference in their habitats or vegetative periods. Nevertheless, preliminary analysis has confirmed the difference in the chemical compostion of their essenital oils.

The thymes of the regions investigated are of both theoretical and practical interest, since among the various odours discovered are the valuable cosmetic odours: rose, lemon and linalool.

Although, owing to the quantities of the oils at our disposal being too small, it has not yet been possible to identify the substances they contain (with the exception of thymol in the bushes with the usual smell and of linalool in the bushes of Stepanovan region with a linalool odour), the following data show that in individual bushes they may occur in a comparatively pure state.

The oil received un autumn 1935 from Ghil region is now being studied. The following constants have been established for the mixture: $n_D^{20} = 1.4682$; $d_{20}^{20} = 0.8878$; acid value $= 11.03$; ether value after acetylating 165 (after eliminating phenol); $\alpha_D = 4° 18'$.

Thus, our data show the presence of intraspecific homologuos series in the thymes, unless it is proved that they are hybrids. The latter, however, is hardly probable, inasmuch as the same combinations of odours occur in regions far removed from each other and, moreover, not in one, but in three species.

Odours of individual Bushes*

Species \ Odour	Geraniol	Lemon-rose	Linalool	Citral	Lemon
Thymus Kotschyanus Boiss. et Hohen from Shakhbuz (Nakh. SSR)	n_D = = 1.4768—71 d_{20}^{20} 0.8738 B. P. 230°C Negative reaction with fuchsin-sulphurous acid Alcohols from 68 to 70%	n_D = = 1.4711—39 d_{20}^{20} 0.8661 B. P. 224—226° Negative reaction with fuchsin-sulphurous acid	Not found	n_D = = 1.4811—15 Negative reaction with fuchsin-sulphurous acid	n_D = 1.4795 d_{20}^{20} 0.8532 B. P. 172—177° Negative reaction with fuchsin-sulphurous acid Hydrocarbon with double bonds
Thymus Armeniacus Des-Schostr. et Klock from Stepanovan, Armenia	n_D = = 1.4770—76 Negative reaction with fuchsin sulphurous acid	Not found	n_D = 1.4632 d_{20}^{20} 0.8836 Negative reaction with fuchsin-sulphurous acid B. P. 192—198° Linalool oxidized to citral	Not found	n_D = 1.4795 Negative reaction with fuchsin-sulphurous acid
Thymus Transcaucasicus Ronn. from Ghil region, Azerbaidjan	Not found	Rare	Very frequent	In somascees	

In the literature on essential oils many species of thyme are mentioned (*e. g. Zygis*, *Mustichiha*, *Serpylum*, and others) characterized by an exceedingly complex composition of their oils (up to 14 constituents). Among them we find oils with traces of geraniol, borneol and other substances. It is very probable that so small quantities of these substances were found in the thymes due to the fact that up till now no one has studied the composition of oils from individual bushes. By carrying out the work with careful analysis of each individual bush, it will be possible to obtain thymes new as regards the properties of their oils. The cultivation of these plants is not difficult. Sown in autumn 1934 and in spring 1935 they flowered and bore seed in summer 1935. The results of grafting first introduced by us, were also successful. This will be of great use in the cultivation of thymes.

* Refraction and reaction with fuchsin-sulphourous acid determined for oils obtained from one bush; other constants determined for oils obtained from several bushes of similar odour.

and Their Preliminary Analysis

Fruity	Geraniol slightly cooling	Sweet, slightly suggestive of much rooms	Odours transitional to the usual one	Bed-bug odour	Camphor	Usual thymol odour
Not found	n_D = =1.4774—82 Negative reaction with fuchsin-sulphurous acid	Not found	n_D = 1.4862 Retarded reaction with fuchsin-sulphurous acid	Rare, not investigated	Rare, not investigated	n_D = =1.5080—92 d_{20}^{20} 0.9261 B. P. 232° Thymol isolated, its nitroprodukts obtained
n_D = 1.4756 Retarded reaction with fuchsin-sulphurous acid	Not found	Not found	n_D = 1.4895 Retarded reaction with fuchsin-sulphurous acid	Not investigated	Not investigated, rare	n_D = 1.5045
Not found	Not found	Very frequent	Frequent	Not found	Not found	Less frequent than in preceeding regions

At the present time, experimental work is being carried on in the Botanical Garden of the Azerbaidjan Branch of the Academy of Sciences with all three species of thyme from all the three regions mentioned. A collection, as full as possible, of all the species of the genus *Thymus* will be made.

Together with chemical investigations of the thymes of Trans-Caucasia, their biological and botanical study is being carried on.

A detailed paper on the thymes of Trans-Caucasia will be published in the next issue of the Transactions of the Azerbaidjan Branch of the Academy of Sciences.

Academy of Sciences of the USSR.
Azerbaidjan Branch, Baku.

Received
8. III. 1936.